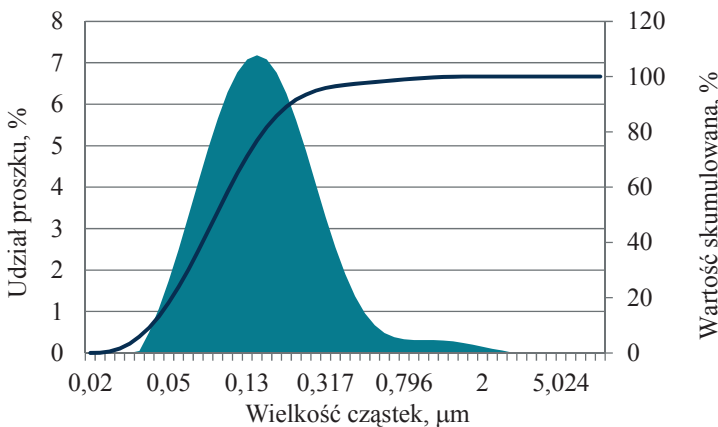


4. Wyniki badań oraz ich dyskusja

4.1. Wyniki badań własności mieszaniny polimerowo-proszkowej

Wyniki badań rozkładu wielkości cząstek mieszaniny proszków TC przedstawiono na rysunku 4.1, a wartości d_{10} , d_{50} oraz d_{90} wynoszą odpowiednio 1,45, 3,11, i 7,36 μm . Wartości d_{10} i d_{90} umożliwiają obliczenie współczynnika S_W wypełnienia kształtki formowanej wtryskowo według zależności $S_W=2,56/\log(d_{90}/d_{10})$. Obliczona wartość S_W wynosi 3,65, co pozwala na formowanie wtryskowe badanego proszku, ponieważ optymalny do formowania wtryskowego jest proszek o współczynniku $S_W=2$, natomiast formowanie proszku o współczynniku $S_W=7$ jest niezalecane, ze względu na bardzo wąską charakterystykę rozkładu wielkości cząstek proszku. Charakterystyka rozkładu wielkości cząstek badanego proszku jest relatywnie szeroka, zatem pory powstające między dużymi cząstkami mogą być wypełnione przez mniejsze. Dla mieszanin proszków WS1, WS2, WS3 nie prowadzono badań rozkładu wielkości cząstek i obliczeń współczynnika S_W , ponieważ są one przygotowane w postaci granulatu i przeznaczone głównie do prasowania.

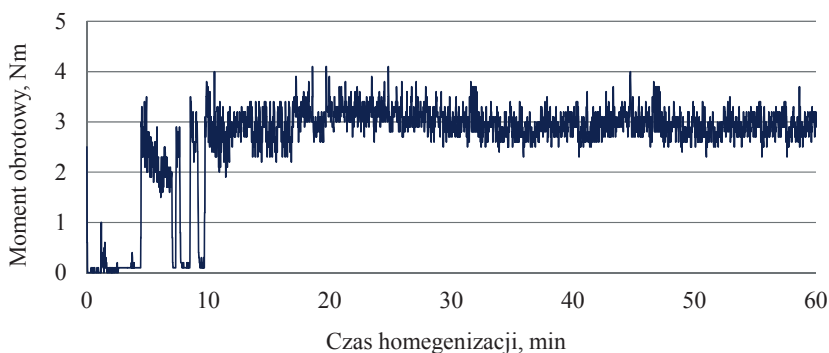
Na podstawie badań momentu obrotowego podczas homogenizacji mieszanin proszków z lepiszczem stwierdzono, że niezależnie od stosowanych proszków, ich maksymalny udział nie powinien przekraczać 60%. Dodatek kwasu stearynowego znacznie zmniejsza badany



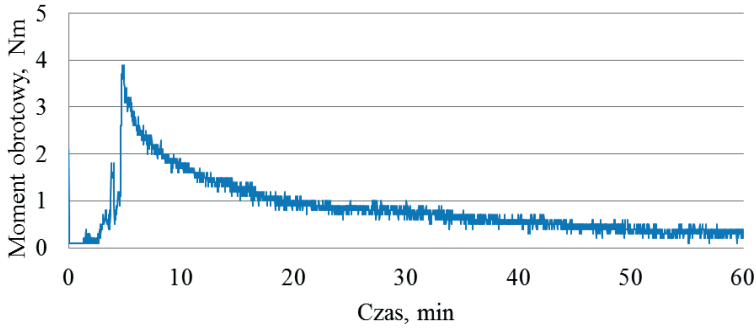
Rysunek 4.1. Rozkład wielkości cząstek mieszaniny proszków TC

moment obrotowy mieszadeł. Na rysunku 4.2 przedstawiono wykres momentu obrotowego mieszadeł podczas przygotowywania mieszaniny zawierającej 64% udziału objętościowego proszku węgliku WS1 oraz po 13% parafiny i polipropylenu. Mieszaninę wytwarzano w temperaturze 170°C.

Charakterystyka krzywej przedstawiającej moment obrotowy w zależności od czasu mieszania wsadu jest niestabilna, co świadczy o zbyt dużym udziale proszku węglików i niejednorodnym rozkładzie w osnowie lepiszcza, mimo długiego czasu homogenizacji mieszaniny. Ponadto krzywa nie wykazuje tendencji spadkowej mimo długiego czasu mieszania, zatem tak wysoki udział proszku nie może być stosowany. W przypadku mieszaniny, w której zastosowano jedynie pięćdziesięcioprocentowy udział węglików, wartość momentu obrotowego mieszadeł spada poniżej 1 Nm już po 20 minutach, co świadczy o niskiej lepkości mieszaniny polimerowo-proszkowej (rysunek 4.3). Krzywa o gładkiej i opadającej charakterystyce świadczy o dużej jednorodności mieszaniny. Zastosowanie pięćdziesięcioprocentowego udziału węglików w wytwarzanym wsadzie wtryskarki lub wylączarki zapewnia jego niską lepkość, lecz może powodować liczne problemy podczas usuwania tak dużego udziału lepiszcza oraz może prowadzić do dystorsji próbek podczas spiekania w wyniku dużego skurczu spieku. Stąd prawidłowo przygotowany wsad powinien charakteryzować się możliwie dużym udziałem proszku i relatywnie niską lepkością, która umożliwi jego formowanie. Na podstawie danych literaturowych oraz badań własnych stwierdzono, że zastosowanie niewielkiego udziału kwasu stearynowego jako środka powierzchniowo czynnego znacznie obniża lepkość wsadu.



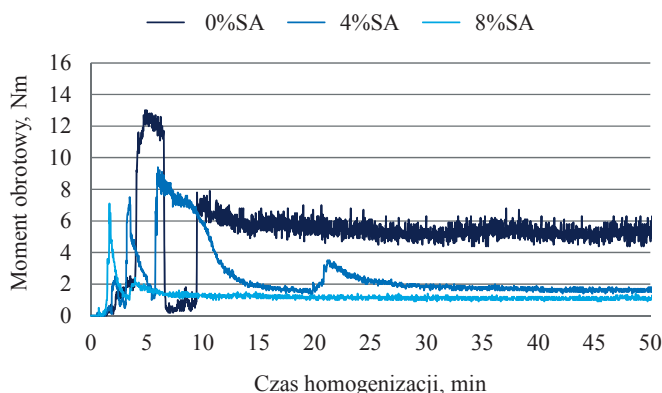
Rysunek 4.2. Moment obrotowy mieszadeł w zależności od czasu przygotowywania mieszaniny lepiszcze-proszek węglików WS1 o udziale objętościowym węglików wynoszącym 64%



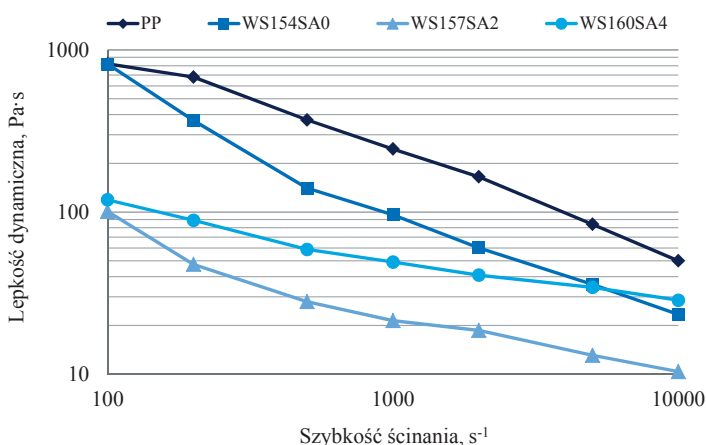
Rysunek 4.3. Moment obrotowy mieszadeł w zależności od czasu przygotowywania mieszaniny lepiszcze-proszek węglików WSI o udziale objętościowym węglików wynoszącym 50%

Na rysunku 4.4 przedstawiono wyniki badań momentu obrotowego mieszadeł homogenizujących gęstwą polimerowo-proszkową w czasie 1 h, zawierającą 60% udziału węglików TC i lepiszcze w postaci mieszaniny parafiny oraz polipropylenu. Zastosowanie kwasu stearynowego, pokrywającego powierzchnię węglików, znacznie obniża wartość momentu obrotowego. Niska wartość momentu obrotowego mieszanin zawierających polipropylen i parafinę koresponduje z ich niską lepkością. Zwiększenie udziału kwasu stearynowego z 4% do 8% jedynie minimalnie obniża moment obrotowy, stąd w dalszych badaniach nie przekraczano 4% udziału kwasu stearynowego. Wyniki badań reologicznych wykazują niską lepkość mieszaniny proszku z polipropylem i parafiną i to niezależnie od szybkości ścinania. Na znaczne obniżenie lepkości wpływa głównie zastosowanie parafiny, co potwierdzają wyniki badań reologicznych. Parafina dodatkowo umożliwia zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej. Zwiększa to szybkość degradacji cieplnej i skraca czas całego cyklu. Na rysunku 4.5 przedstawiono wpływ udziału węglików pokrywanych i niepokrywanych kwasem stearynowym na lepkość mieszaniny polimerowo-proszkowej. Niezależnie od udziału kwasu stearynowego głównym składnikiem lepiszcza jest polipropylen i parafina o udziale 50/50%. Kwas stearynowy poprawia zwilżalność proszków metalowych i ceramicznych, pokrywając ich utlenioną (polarną) powierzchnię, która adsorbuje część hydrofilową łańcucha w wyniku występujących sił elektrostatycznych między proszkiem i środkiem zwilżającym. Część niepolarna łańcucha powinna się mieszać bez ograniczeń z pozostałymi polimerami występującymi w lepiszczu. Oprócz obniżenia lepkości, kwas stearynowy pełni rolę środka poślizgowego w kontakcie proszku z powierzchnią matrycy lub powierzchnią innej cząstki,

a ponadto zapobiega migracji proszków podczas ścinania z dużą szybkością. Proces migracji proszku do środka kapilary lub niszczenie struktury lepszcza najprawdopodobniej występuje podczas ścinania z dużymi szybkościami mieszanki niezawierającej kwasu stearynowego. Świadczy o tym silny spadek lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania dla mieszanki WS154SA0 oraz czystego polipropylenu. Lepkość dynamiczna mieszanin zawierających kwas stearynowy nie jest zależna w tak dużym stopniu od szybkości ścinania, jak lepkość mieszanki WS154SA0. Mieszanka o najmniejszym udziale proszku i bez dodatku kwasu stearynowego charakteryzuje się najwyższą lepkością.



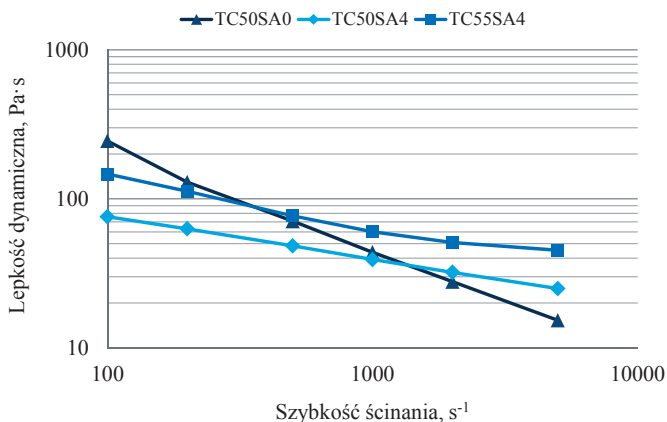
Rysunek 4.4. Zależność momentu obrotowego od czasu homogenizacji i udziału SA dla mieszanki zawierającej 60% mieszanki węglików TC



Rysunek 4.5. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla mieszanin węglików WS1 i kwasu stearynowego oraz polipropylenu

Dla szybkości ścinania wynoszącej 5000 s^{-1} i 10000 s^{-1} , lepkość mieszaniny WS154SA0 jest odpowiednio równa i niższa od lepkości mieszaniny WS160SA4. Najniższą lepkością niezależnie od szybkości ścinania charakteryzuje się mieszanina WS157SA2. Wyniki badań lepkości przedstawione na rysunku 4.6 dotyczą mieszaniny polimerowo-proszkowej, w której zastosowano proszek węglików TC. Potwierdzają one zależność lepkości od udziału kwasu stearynowego. Ponadto, podobnie jak w przypadku mieszaniny zawierającej proszek WS1, charakterystyka wykresu dla mieszaniny TC50SA0, niezawierającej kwasu stearynowego jest bardziej stroma. Szybkość ścinania mieszanin zawierających kwas stearynowy, tj. TC55SA4 oraz TC60SA4, nie wpływa tak silnie na obniżenie lepkości dynamicznej. Biorąc pod uwagę jedynie wyniki badań reologicznych, można wnioskować, że zastosowanie kwasu stearynowego ma sens jedynie przy niskich szybkościach ścinania. Przy wzroście szybkości ścinania powyżej 2000 s^{-1} , niezależnie od udziału objętościowego proszku węgliku, najniższą lepkością charakteryzuje się mieszanina niezawierająca kwasu stearynowego. Może to mieć jednak związek z niszczeniem struktury lepiszcza przy tak wysokiej szybkości ścinania.

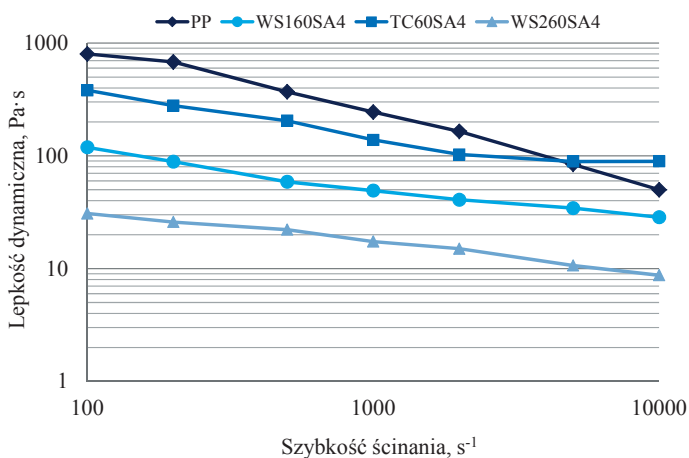
Ustalono, że maksymalny udział węglików niepokrywanych kwasem stearynowym, jaki można zastosować, nie powinien przekraczać 50%, z uwagi na dużą lepkość wsadu. Zastosowanie kwasu stearynowego dla mieszaniny zawierającej 50% węglików znacznie obniża lepkość przy szybkości ścinania 100 s^{-1} i pozwala na zwiększenie udziału objętościowego węglików nawet o 10%, co ma duży wpływ na obniżenie skurczu po spiekaniu. Badania własności technologicznych mieszanin polimerowo-proszkowych zawierających lepiszcze i węgliki,



Rysunek 4.6. Wpływ udziału kwasu stearynowego na własności reologiczne mieszaniny polimerowo-proszkowej zawierającej proszki węglików TC, badanej w temperaturze 170°C

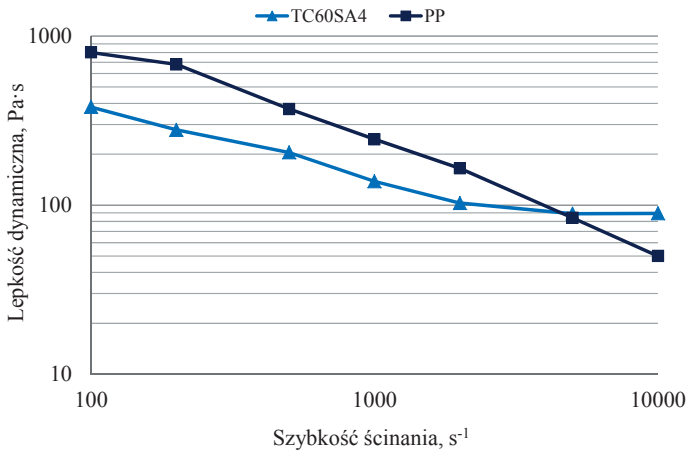
pozwalają określić, jaki maksymalny udział objętościowy proszków w mieszaninie można zastosować do formowania wtryskowego. Z uwagi na zbyt wysoką lepkość mieszaniny, która zawiera 68% proszku, badanie w reometrze kapilarnym jest niemożliwe. Na wykresie przedstawiono trzy mieszaniny polimerowo-proszkowe. Dwie z nich, oprócz głównych składników lepiszcza, zawierają dodatkowo kwas stearynowy. Analizując wyniki badań, można stwierdzić, że udział kwasu stearynowego, niezależnie od rodzaju zastosowanych węglików, silnie obniża lepkość dynamiczną badanych mieszanin polimerowo-proszkowych, przy niskich szybkościach ścinania. Na rysunku 4.7 przedstawiono wyniki badań lepkości w zależności od rodzaju zastosowanego proszku. Udział lepiszcza, w tym udział kwasu stearynowego, w każdej mieszaninie wynosi 40%.

Najwyższą lepkością charakteryzuje się mieszanina, w której zastosowano proszki TC. Jest to niewątpliwie związane z tym, że mieszaniny proszków WS1, WS2, WS3 przeznaczone do prasowania zawierają około 2% udziału objętościowego środków poślizgowych, najczęściej w postaci parafiny, co dodatkowo obniża lepkość. Mieszaniny przeznaczone do przemysłowej produkcji węglików spiekanych charakteryzują się dużą jednorodnością, a zastosowane w nich środki poślizgowe szczelnie pokrywają powierzchnię węglików. Zatem przygotowanie gęstwy polimerowo-proszkowej, przeznaczonej do formowania wtryskowego jest łatwiejsze, a sama gęstwa charakteryzuje się lepszymi własnościami. Niezależnie od rodzaju mieszaniny lepkość jest zawsze niższa od 1000 Pa·s. Zatem każda z badanych mieszanin może być stosowana do formowania wtryskowego.

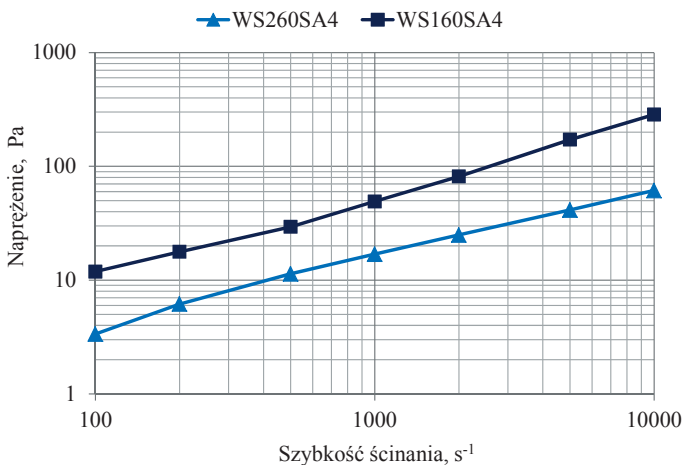


Rysunek 4.7. Wpływ rodzaju mieszaniny węglików na własności reologiczne mieszaniny polimerowo-proszkowej podczas badania w temperaturze 170°C

Porównując wyniki badań lepkości mieszaniny, w której zastosowano węgliki TC z czystym polipropylenem, lepkość polipropylenu, często stosowanego do formowania wtryskowego, jest wyższa w zakresie szybkości ścinania od 100 s^{-1} do 5000 s^{-1} , co potwierdza wcześniejszy wniosek, że mieszanina z węglkami TC nadaje się do formowania wtryskowego lub wytłaczania. Wykresy zależności naprężenia od szybkości ścinania mieszanin WS160SA4 i WS260SA4 przedstawiono na rysunku 4.9. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania następuje wzrost naprężenia. Wyższe naprężenia występują w materiale WS160SA4, co jest związane z jego wyższą lepkością.



Rysunek 4.8. Porównanie lepkości mieszaniny zawierającej węgliki TC z polipropylenem



Rysunek 4.9. Zależność naprężenia od szybkości ścinania mieszanin polimerowo-proszkowych WS160SA4 i WS260SA4 badanych w temperaturze 170°C

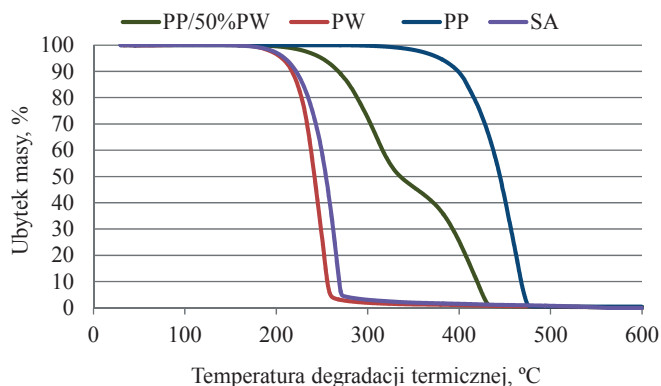
Tablica 4.1. Temperatura topnienia oraz krystalizacji składników lepiszcza

Material	Temperatura topnienia, °C	Temperatura krystalizacji, °C
Parafina (PW)	57	46
Polipropylen (PP)	162	108
Kwas stearynowy (SA)	72	61
PP/PW	$t_1=58; t_2=138$	$t_1=46; t_2=90$

W celu wyznaczenia temperatury wtrysku wykonano badania temperatury topnienia lepiszcza oraz początku temperatury degradacji. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono temperaturę wtrysku, wynoszącą 170°C. Wyniki badań temperatury topnienia i krystalizacji lepiszcza, wyznaczonej metodą kalymetrii różnicowej, przedstawiono w tablicy 4.1.

4.2. Wyniki badań degradacji lepiszcza

W celu ustalenia temperatury początku degradacji cieplnej i doboru jej cyklu, poprzedzającego spiekanie, wykonano badania termogravimetryczne stosowanych polimerów, lepiszczy oraz gotowych mieszanin polimerowo-proszkowych. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 4.10 oraz w tablicy 4.2. Przyjęto, że udział objętościowy parafiny w stosunku do lepiszcza głównego będzie wynosił 50%. Zwiększenie udziału parafiny obniża własności wytrzymałościowe formowanej kształtki, natomiast wzrost udziału polipropylenu wyklucza stosowanie degradacji rozpuszczalnikowej.



Rysunek 4.10. Krzywe termogravimetryczne składników lepiszczy oraz ich mieszanin

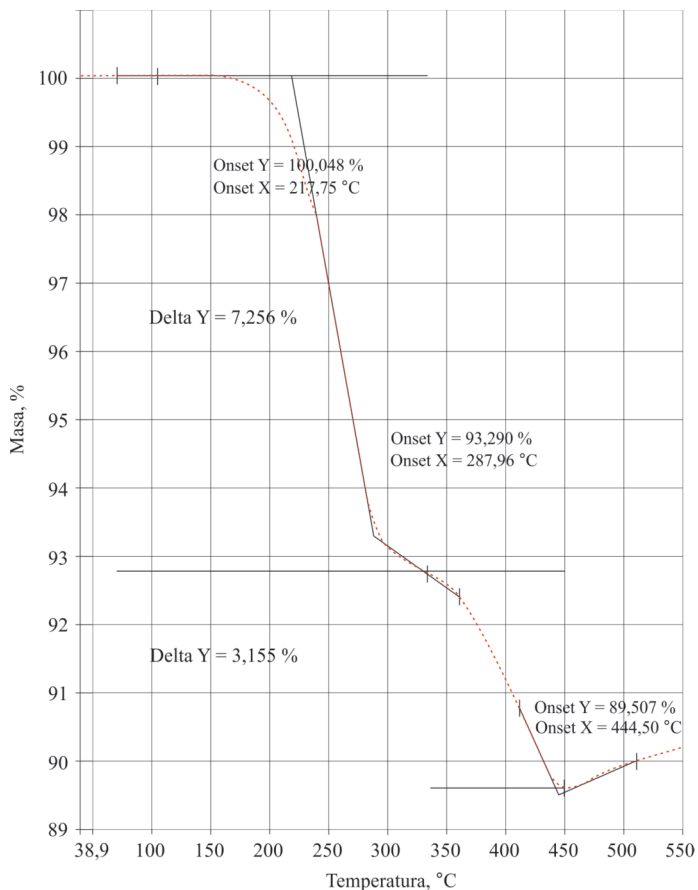
Tablica 4.2. Temperatura początku i końca degradacji cieplnej poszczególnych składników lepiszczy oraz ich mieszanin

Material	Temperatura początku degradacji cieplnej, °C	Temperatura końca degradacji cieplnej, °C
Parafina (PW)	196	272
Polipropylen (PP)	322	481
Kwas stearynowy (SA)	203	282
PP/PW	214	480

Na rysunku 4.11 przedstawiono wyniki badań termogravimetrycznych mieszaniny WS160SA4. Z uwagi na temperaturę początku degradacji termicznej wynoszącą 217°C temperatura wtrysku nie może być wyższa od tej wartości. W przeciwnym razie może wystąpić degradacja termiczna parafiny, jako jednego ze składników lepiszcza. W temperaturze 287°C następuje zmiana szybkości ubytku masy, co świadczy o końcu degradacji parafiny. W temperaturze 444°C lepiszcze ulega całkowitej degradacji termicznej. Na podstawie wyników wykonanych badań termogravimetrycznych można dobrać temperaturę degradacji termicznej. Z uwagi na niskie własności kształtek po całkowitej degradacji termicznej, zachodzi konieczność bezpośredniego spiekania. Urządzenia grzewcze wysokotemperaturowe często nie mogą być przeznaczone do usuwania lepiszcza, z uwagi na produkty degradacji, osadzające się na powierzchni komory grzewczej. Należy wtedy usunąć lepiszcze w innym urządzeniu. Wynikająca z zastosowania innego urządzenia konieczność transportu próbek po degradacji do komory urządzenia wysokotemperaturowego, wymusza zastosowanie niekompletnej degradacji lepiszcza, zapewniającej minimalne własności mechaniczne umożliwiające transport próbek. Analizując krzywą termogravimetryczną, maksymalna temperatura degradacji termicznej powinna wynosić około 420°C. W temperaturze 217°C, w której rozpoczyna się degradacja parafiny, należy zmniejszyć szybkość nagrzewania, ponieważ wzrost ciśnienia gazowych produktów degradacji znajdujących się w porach może doprowadzić do pęknięcia kształtek. Na rysunku 4.12 przedstawiono wyniki badań w skaningowym kalorymetrze różnicowym. Na termogramie widoczne są dwa piki, przedstawiające temperaturę topnienia parafiny oraz temperaturę topnienia polipropylenu, której wartość wynosi odpowiednio 55°C i 147°C. Analizując krzywe DSC i TGA, dobrano temperaturę wtrysku wynoszącą 170°C. Wykonano również badania termogravimetryczne mieszaniny polimerowo-proszkowej WS260SA. Na podstawie wyników badań dobrano cykl

degradacji cieplnej. Szybkość nagrzewania została dobrana eksperymentalnie. Podczas badań termograwimetrycznych szybkość nagrzewania wynosiła $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. W wyniku szybkiego nagrzewania w zakresie temperatury degradacji cieplnej lepiszczą mogą powstać wady materiału w postaci pęknięć. Jest to spowodowane wzrostem ciśnienia produktów gazowych, jakie tworzą się w wyniku degradacji cieplnej. Z tego względu, szybkość nagrzewania obniżono do wartości $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, stosując dodatkowo przystanek izotermiczny w temperaturze 200°C , tj. temperaturze bliskiej początku degradacji parafiny.

Drugi przystanek izotermiczny jest zależny od kilku czynników, takich jak wielkość komory grzewczej, szybkość przepływu gazów ochronnych lub konieczność transportu materiału do komory innego urządzenia w celu spiekania. W przypadku, gdy konieczny jest transport próbek, degradacja powinna zakończyć się w temperaturze niższej od temperatury

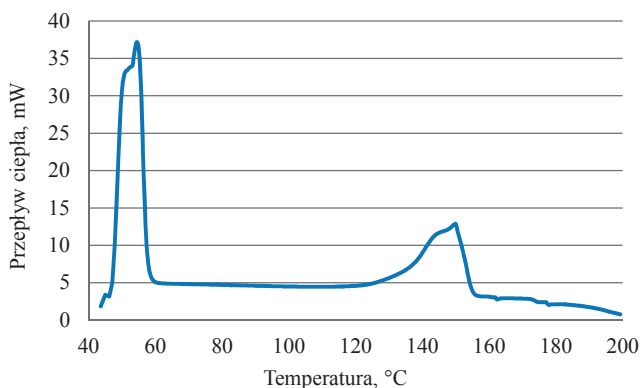


Rysunek 4.11. Krzywa termogravimetryczna dla mieszaniny polimerowo-proszkowej WSIS60SA

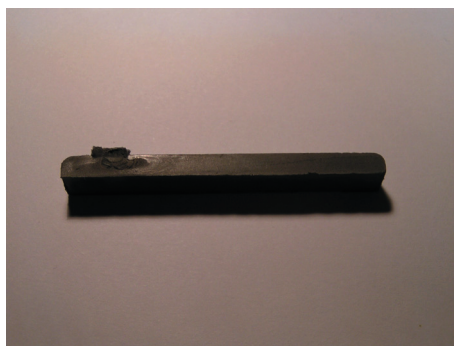
wynikającej z krzywej termogravimetrycznej. Cykl degradacji cieplnej można skrócić, rozpuszczając jeden ze składników lepiszcza, a zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej nie wymaga stosowania przystanku izotermicznego w temperaturze 200°C, odpowiadającej degradacji parafiny. Umożliwia to również zwiększenie szybkości nagrzewania wsadu do temperatury degradacji polipropylenu. Składniki lepiszcza w postaci polipropylenu nie ulegają degradacji rozpuszczalnikowej, a ich rolą jest utrzymanie kształtu formowanych próbek w możliwie maksymalnej temperaturze.

Degradacja termiczna lepiszcza w temperaturze odpowiadającej końcowej temperaturze degradacji polipropylenu, wyznaczonej na krzywej termogravimetrycznej wiąże się z całkowitą degradacją lepiszcza łączącego cząstki proszku, zatem taki cykl grzewczy może się odbywać jedynie w piecu wysokotemperaturowym, umożliwiającym bezpośrednie spiekanie po zakończonej degradacji. W przeciwnym razie przenoszenie próbek z niskotemperaturowych urządzeń grzewczych, przeznaczonych głównie do degradacji cieplnej do komór urządzeń wysokotemperaturowych, jest wyjątkowo trudne i szkodliwe dla wytwarzanych materiałów, z uwagi na ich niską wytrzymałość mechaniczną.

Na rysunku 4.13 przedstawiono próbkę formowaną wtryskowo w matrycy składanej. Temperatura wtrysku wynosiła 170°C, a temperatura matrycy 50°C. Z uwagi na duży udział cząstek stałych próbka charakteryzuje się małym skurczem. Próbka wyłaczana w temperaturze 140°C przedstawiona na rysunku 4.14a odznacza się gładką i zwartą powierzchnią, co świadczy o prawidłowym dobrze warunków wyłaczania. Na rysunku 4.14 przedstawiono materiał WS160SA, wyłaczany w temperaturze wtrysku, tj. 170°C. Powierzchnia próbki cechuje się licznymi porami, powstającymi w wyniku wyłaczania.



Rysunek 4.12. Termogram mieszaniny polimerowo-proszkowej WS160SA



Rysunek 4.13. Widok próbki WS260SA formowanej wtryskowo w temperaturze 170°C

a)

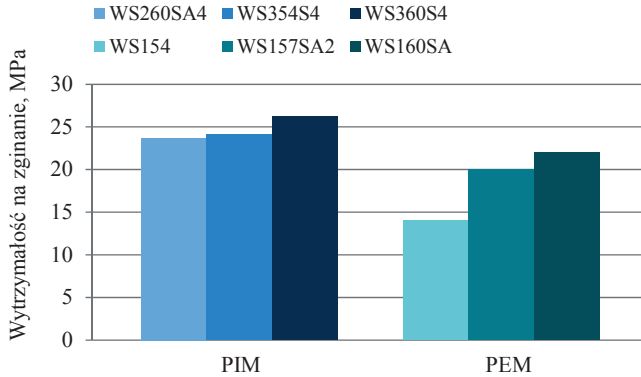


b)

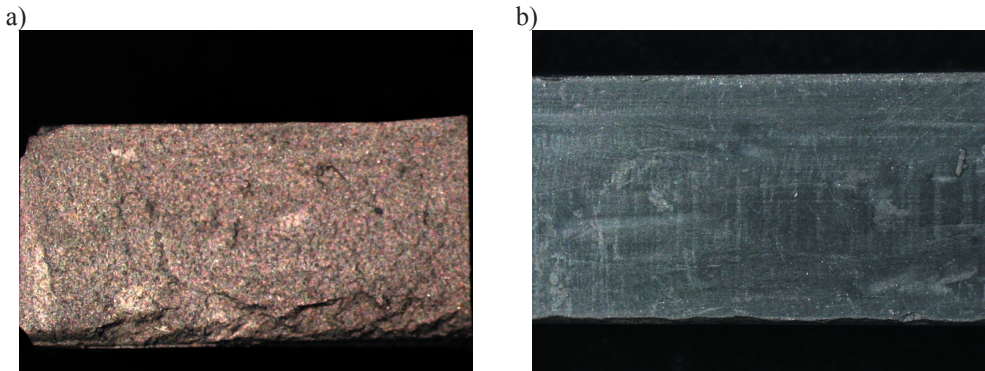


Rysunek 4.14. Obraz powierzchni bocznej profilu wytłaczanego z mieszaniny polimerowo-proszkowej WS160SA w temperaturze 140°C (a); obraz powierzchni bocznej profilu wytłaczanego z mieszaniny polimerowo-proszkowej WS160SA w temperaturze 170°C (b)

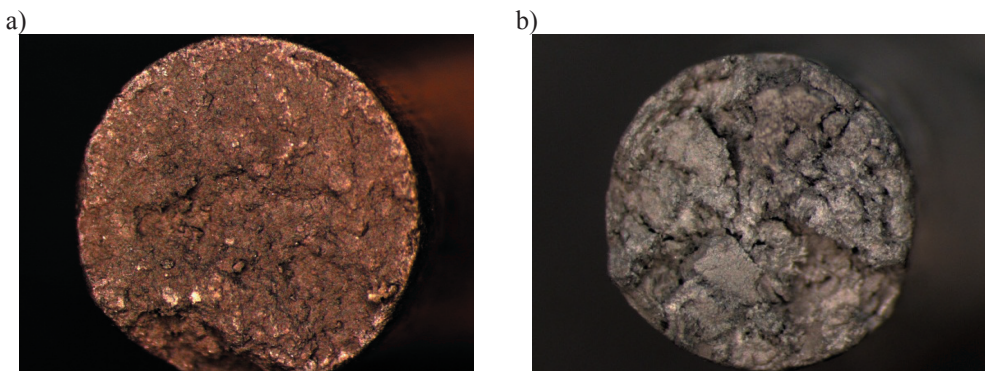
Na rysunku 4.15 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie próbek formowanych wtryskowo oraz wytłaczanych. Materiały formowane wtryskowo charakteryzują się największą wytrzymałością na zginanie z uwagi na wyższe ciśnienie formowania i mniejszy udział porów. Na rysunku 4.16 przedstawiono strukturę przełomu materiału WS2S60SA4. W materiale tym nie stwierdzono występowania pęcherzy gazowych, które mogą się tworzyć podczas formowania wtryskowego i które obniżają wytrzymałość na zginanie. W próbkach wytłaczanych, wzrost wytrzymałości na zginanie jest związany z obecnością kwasu stearynowego, pokrywającego powierzchnię proszku i zwiększającego trwałość połączenia proszek–lepiszcze. Wytrzymałość na zginanie próbek wytłaczanych jest zależna również od warunków wytłaczania. Przełomy próbek wytłaczanych w temperaturze 140°C i 170°C przedstawiono na rysunkach odpowiednio 4.17a i 4.17b.



Rysunek 4.15. Wytężalność na zginanie materiałów formowanych wtryskowo (PIM) lub wytłaczanych (PEM)



Rysunek 4.16. Widok przelomu próbki formowanej wtryskowo z gęstwy polimerowo-proszkowej WS260SA4 (a); WS360SA4 (b)

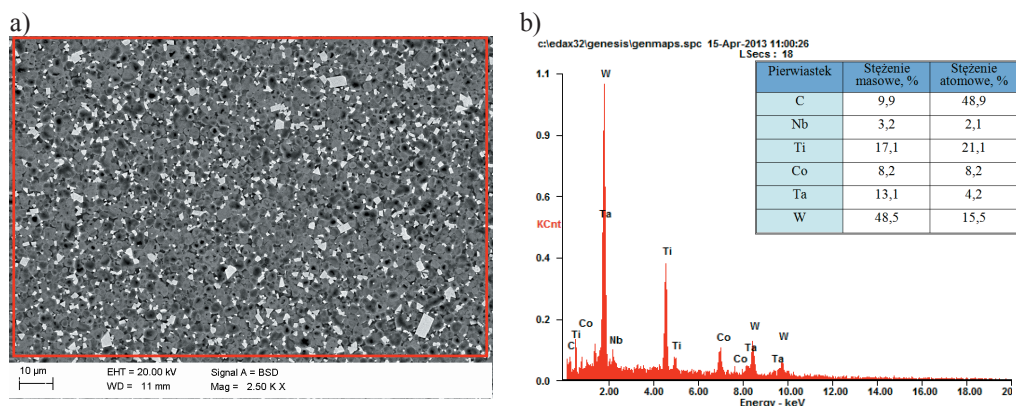


Rysunek 4.17. Obraz przelomu próbki wytłaczanej w temperaturze: 140°C z gęstwy polimerowo-proszkowej WS160SA (a); 170°C z gęstwy polimerowo-proszkowej WS160SA (b)

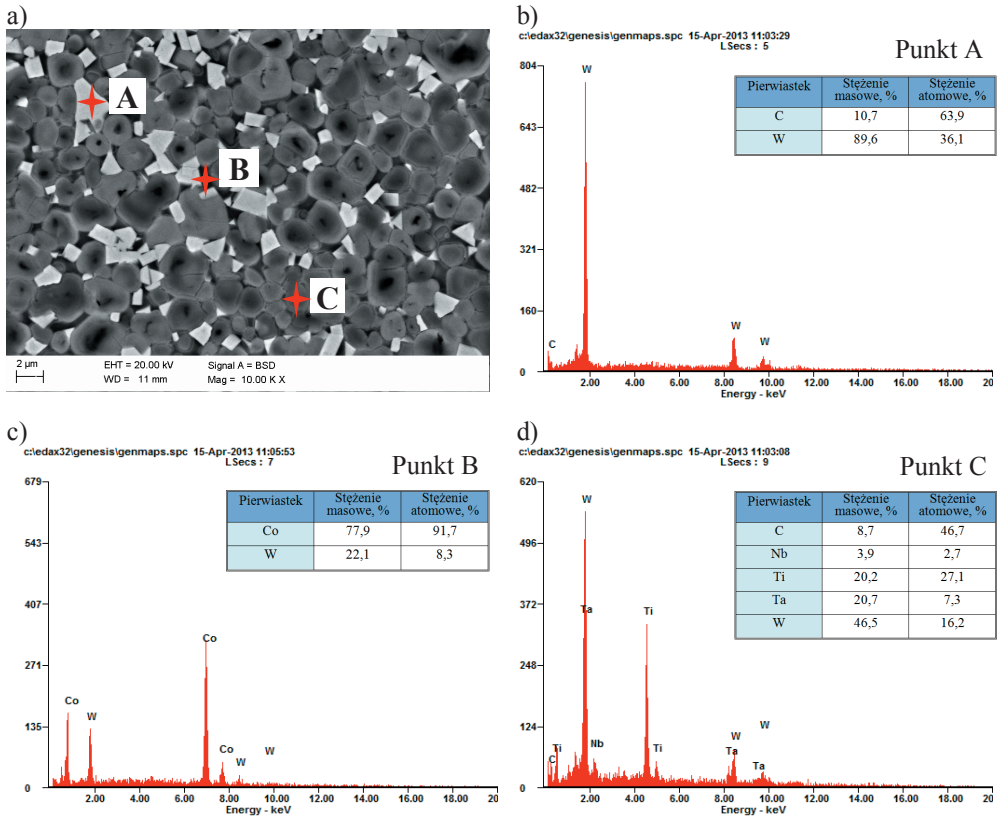
Z analizy wyników badań własności i struktury wytworzonych materiałów wynika, że materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe na bazie osnowy kobaltowej lub kobaltowo-niklowej, wzmacniane fazami węglিকowymi, wytwarzane metodą formowania wtryskowego proszku, charakteryzują się pożądaną strukturą i lepszymi własnościami niż materiały narzędziowe wytłaczane, zatem tylko materiały formowane wtryskowo wyselekcjonowano do dalszych badań.

4.3. Wyniki badań struktury i własności materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych formowanych wtryskowo i spiekanych

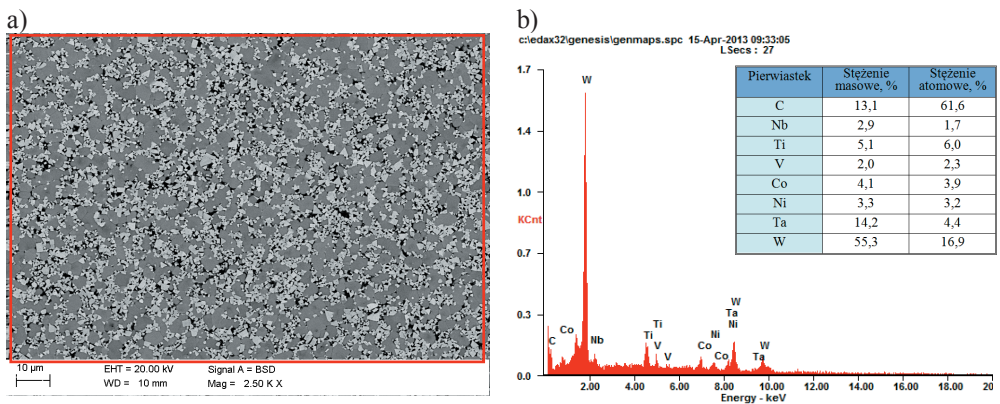
W wyniku obserwacji w elektronowym mikroskopie skaningowym stwierdzono, że materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe charakteryzują się jednorodną strukturą z równomiernie rozłożonymi trudno topliwymi węglিকami w osnowie kobaltowej lub kobaltowo-niklowej bez widocznych wydzielań wolnego grafitu i niepożądanego fazy η oraz bez widocznej mikroporowatości. Struktura narzędziowych materiałów kompozytowych typu WS1 i WS2 charakteryzuje się drobnymi ziarnami węglিকów, odpowiednio o wielkości w zakresie od 1-3 μm i 2-4 μm , rozmieszczonych w osnowie kobaltowej. W materiale narzędziowym typu WS3 wielkość ziarn węglিকów w osnowie kobaltowo-niklowej wynosi 0,5-2 μm (rysunki 4.18-4.22).



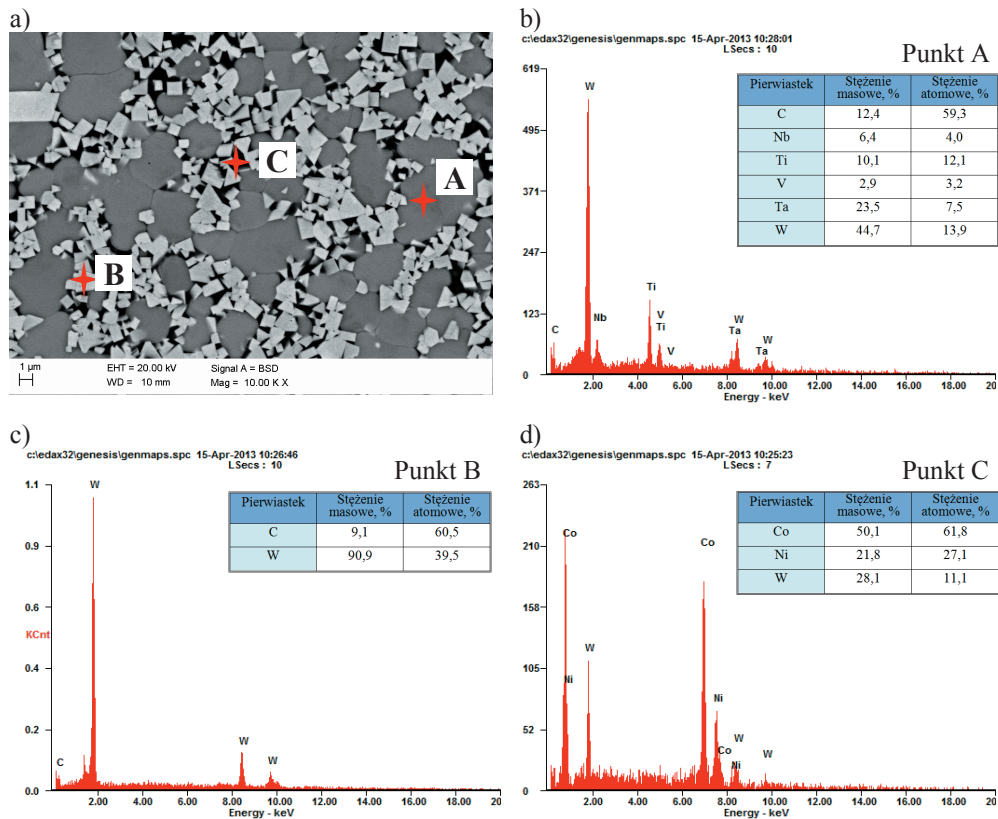
Rysunek 4.18. Struktura podłoża materiału narzędziowego WS1 (a); widmo EDS z obszaru jak na rysunku a) oraz wyniki analizy ilościowej składu chemicznego (b)



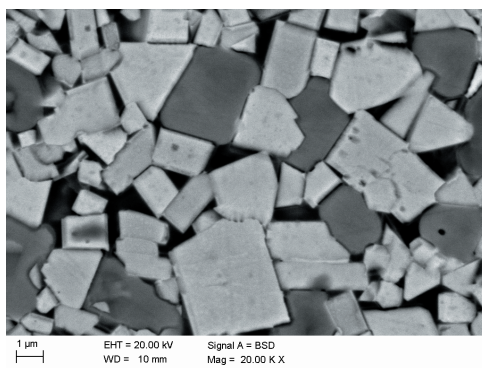
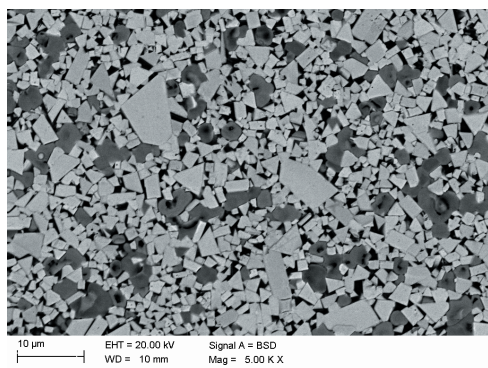
Rysunek 4.19. Struktura podłoża materiału narzędziowego WSI (a); widmo EDS dla obszaru A, B, C jak na rysunku a oraz wyniki analizy ilościowej składu chemicznego (b,c,d)



Rysunek 4.20. Struktura podłoża materiału narzędziowego WS3 (a); widmo EDS z obszaru jak na rysunku a) oraz wyniki analizy ilościowej (b)



Rysunek 4.21. Struktura podłoża materiału narzędziowego WS3 (a); widma EDS dla punktów analizy A, B, C jak na rysunku a) oraz wyniki analizy ilościowej stężenia pierwiastków w tych punktach (b,c,d)

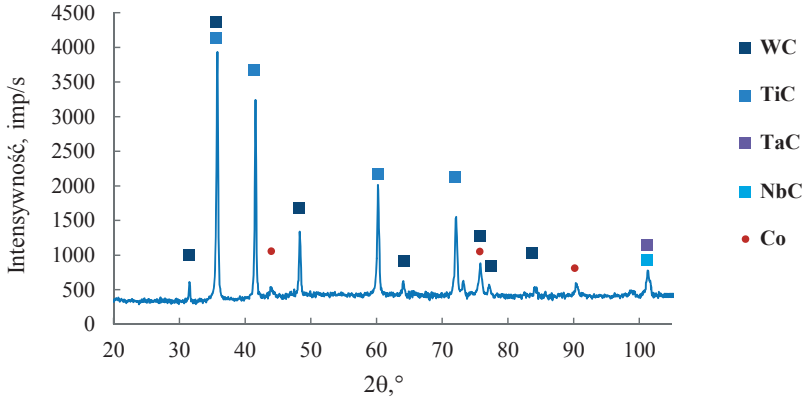


Rysunek 4.22. Struktura podłoża materiału narzędziowego WS2

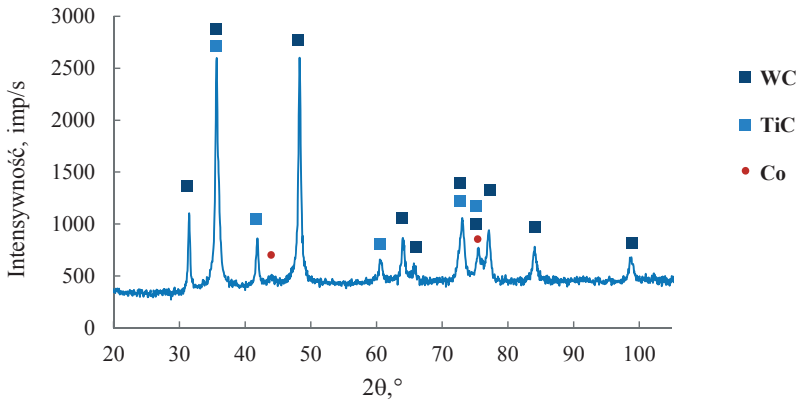
Na podstawie analizy składu chemicznego powierzchni metodą spektrometrii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS stwierdzono, że w podłożu z materiałów narzędziowych WS1 oraz WS2 występuje odpowiednio W, Ti, Ta, Nb, C, Co oraz W, Ti, C, Co, zaś w materiale WS3 – W, Ti, Ta, Nb, V, C i Co, Ni (rysunki 4.18-4.21).

W wyniku badań metodą rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej uzyskano dyfraktogramy z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, które przedstawiono na rysunkach 4.23-4.25. Otrzymane wyniki analizowano za pomocą programu komputerowego X'Pert Data, a następnie na podstawie danych zawartych w kartach JCPDS dokonano identyfikacji faz. Badania metodą rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej potwierdzają, że wytworzone materiały narzędziowe WS1 i WS2 składają się z węglików metali trudno topliwych WC, TiC TaC, NbC i osnowy kobaltowej, a w przypadku materiału WS3 stwierdzono występowanie węglików WC, TiC TaC, NbC oraz VC i osnowy kobaltowo-niklowej.

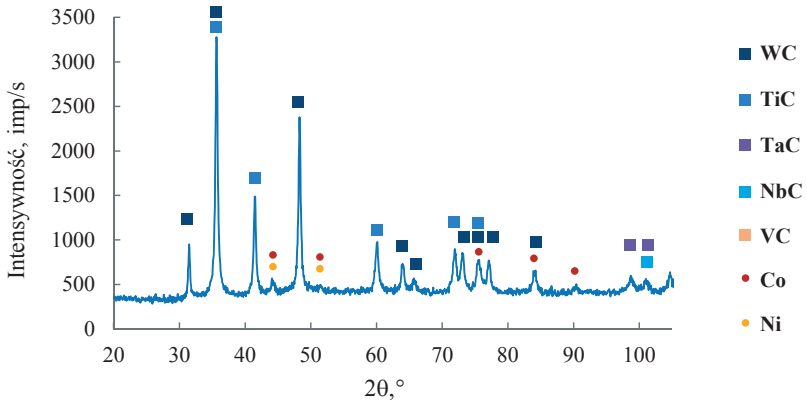
Na podstawie badań cienkich folii w transmisyjnym mikroskopie elektronowym stwierdzono, że strukturę badanych materiałów narzędziowych typu WS1 i WS2, wytwarzanych na bazie węglików metali trudno topliwych z osnową kobaltową, stanowi roztwór stały kobaltu lub kobaltu i niklu γ , wypełniający przestrzeń między cząstkami węglików typu WC, TiC, TaC, NbC oraz VC. Strukturę cienkich folii oraz dyfraktogramy elektronowe przedstawiono na rysunkach 4.26-4.30. Stwierdzono ponadto, że średnia średnica znacznej części cząstek węglikowych jest mniejsza od 2 μm , co jednoznacznie klasyfikuje badane węgliki typu WS1 i WS3 do grupy materiałów drobnoziarnistych. Zaobserwowano również w strukturze węglików metali trudno topliwych liczne wady budowy krystalicznej. Na rysunku 4.31 przedstawiono strukturę materiału narzędziowego ceramiczno-metalowego WS1 i analizy punktowe składu chemicznego w mikroobszarach wykonane metodą spektrometrii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, dokonując identyfikacji pierwiastków W, Ta, Nb, wchodzących w skład ziarn węglików oraz fazy wiążącej kobaltu, wypełniającego obszary między węglikowymi cząstkami. Wykonano również analizy rozkładu pierwiastków W, Nb, i Co w zaznaczonym obszarze wzdłuż linii (rysunek 4.32) oraz analizy powierzchniowe zmian rozkładu pierwiastków, potwierdzając, że w materiale narzędziowym ceramiczno-metalowym stanowiącym podłoże, występują węgliki metali trudno topliwych w osnowie kobaltowej.



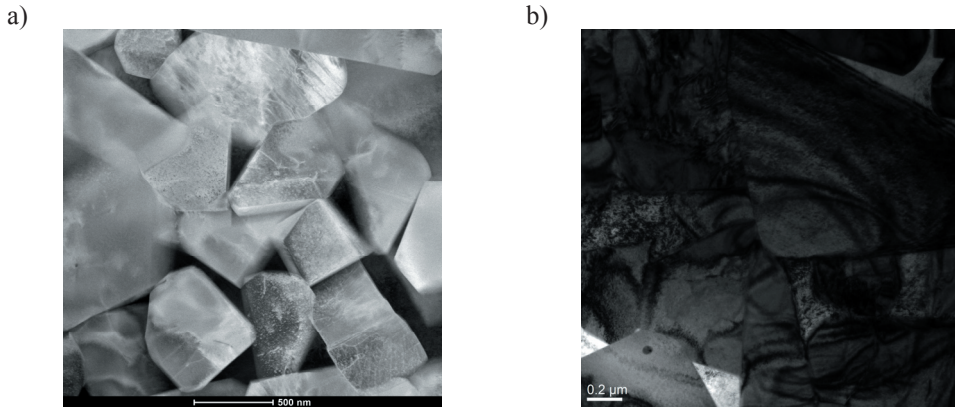
Rysunek 4.23. Dyfraktogram rentgenowski materiału narzędziowego WS1



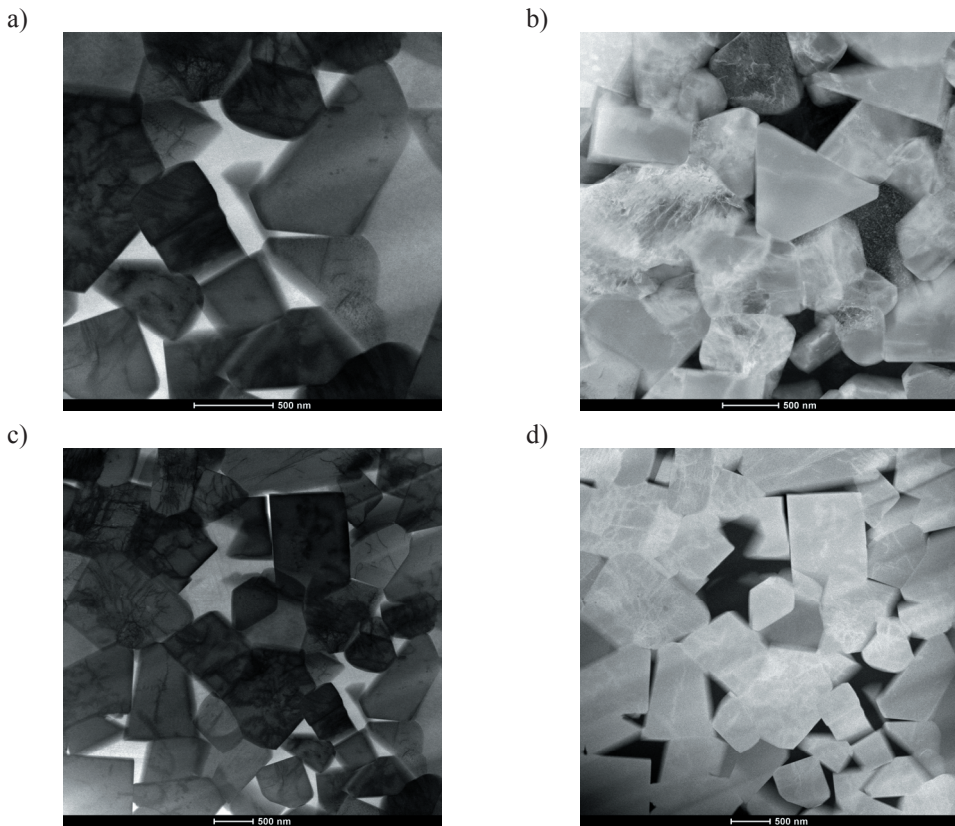
Rysunek 4.24. Dyfraktogram rentgenowski materiału narzędziowego WS2



Rysunek 4.25. Dyfraktogram rentgenowski materiału narzędziowego WS3

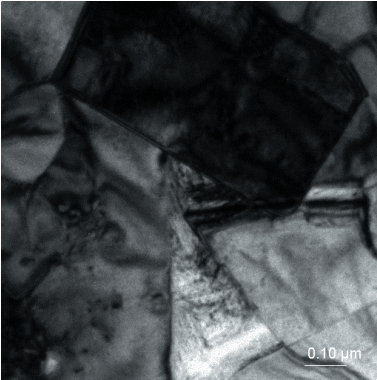


Rysunek 4.26. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WS₃; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, detektor HAADF (a); obraz w trybie transmisyjnym (b)

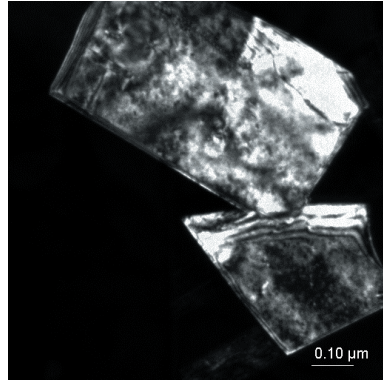


Rysunek 4.27. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WS₃; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora BF (a, c); obraz z wykorzystaniem detektora HAADF (b, d)

a)

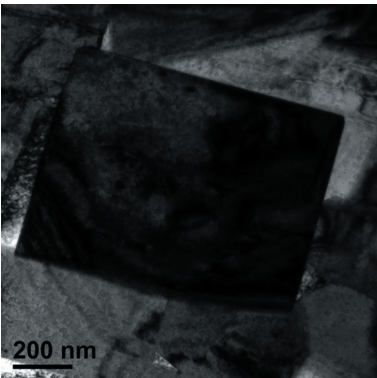


b)

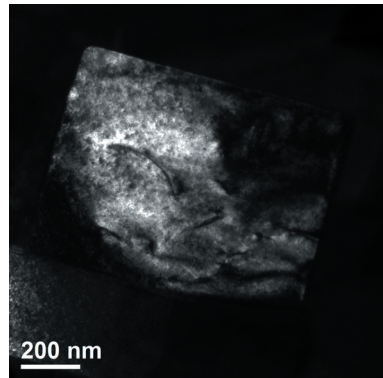


Rysunek 4.28. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WSI; obraz w trybie transmisyjnym (a); obraz w trybie DF (b)

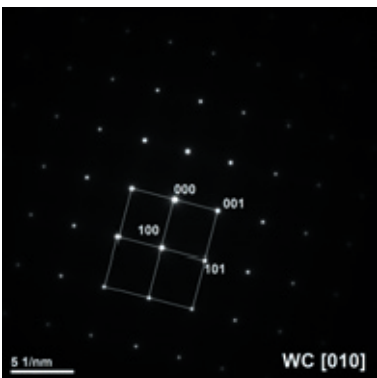
a)



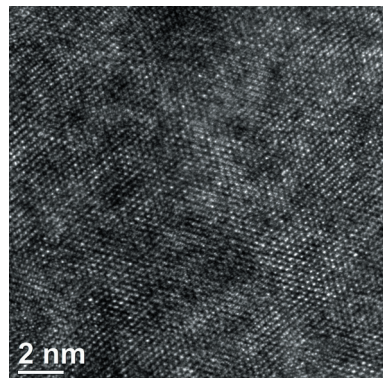
b)



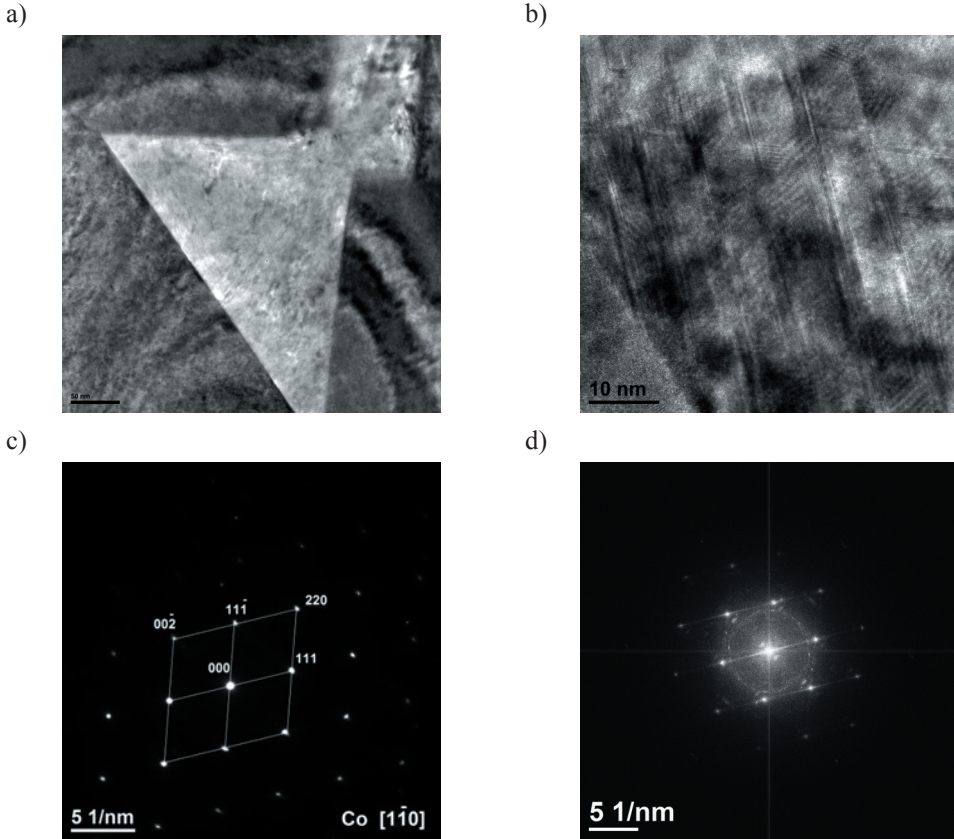
c)



d)



Rysunek 4.29. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WSI; obraz BF w trybie transmisyjnym (a); obraz DF (b); dyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku a (c); obraz w trybie HRTEM (d)

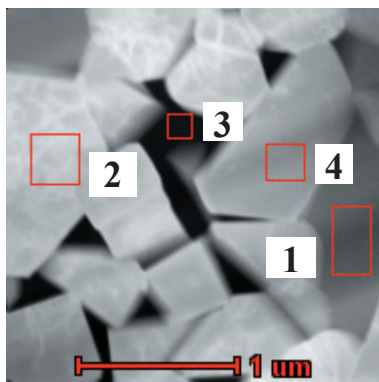


Rysunek 4.30. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WSI; obraz w trybie transmisyjnym (a); obraz w trybie HRTEM (b); dyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku a (c); transformata Fouriera FFT z obszaru jak na rysunku a (d)

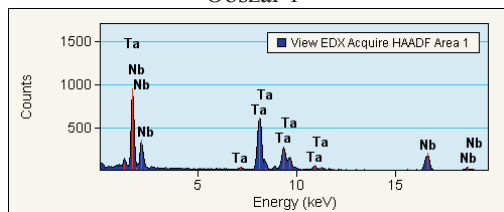
Wyniki badań gęstości, porowatości, wytrzymałości na zginanie oraz odporności na ścieranie przedstawiono w tabelicy 4.3. Na podstawie pomiarów gęstości materiałów narzędziowych po formowaniu wtryskowym i spiekaniu stwierdzono, że materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe formowane wtryskowo i spiekane cechują się gęstością zbliżoną do gęstości teoretycznej. Badania porowatości wykonane na zglądach próbek wykazują, że wszystkie materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe charakteryzują się porównywalną porowatością z materiałami wytwarzanymi klasycznymi metodami metalurgii proszków, co również może świadczyć o ich gęstości bliskiej gęstości teoretycznej.

Materiały narzędziowe formowane wtryskowo po spiekaniu charakteryzują się wytrzymałością na zginanie, wynoszącą maksymalnie 1950 MPa (tabelica 4.3). Wytrzymałość na zginanie wszystkich badanych materiałów narzędziowych jest porównywalna z wartością

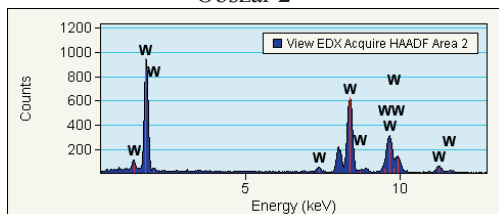
wytrzymałości spiekanych materiałów narzędziowych wytwarzanych klasyczną metodą metalurgii proszków. Wyniki badań trybologicznych wykazują, że wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziarna wzrasta odporność na ścieranie materiałów narzędziowych (WS1 i WS3), a zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału kobaltu (WS2). Obserwacje powstałego po wytarciu krateru potwierdzają, że zużycie materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych należy określić jako tarciove i występuje ono w wyniku skrawania w mikroobszarach.



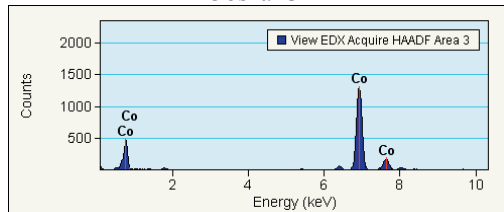
Obszar 1



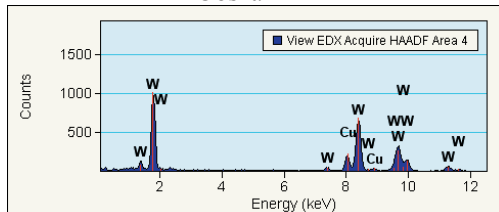
Obszar 2



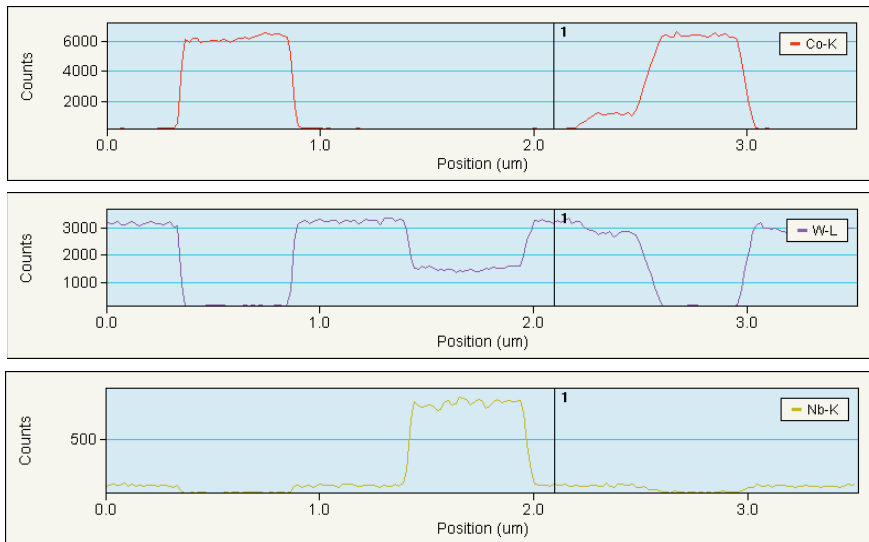
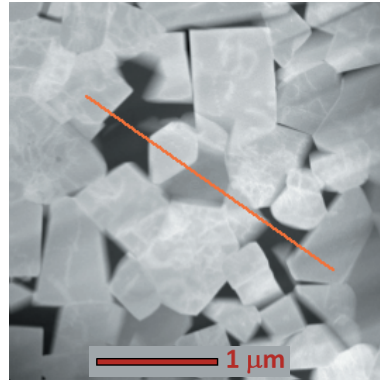
Obszar 3



Obszar 4



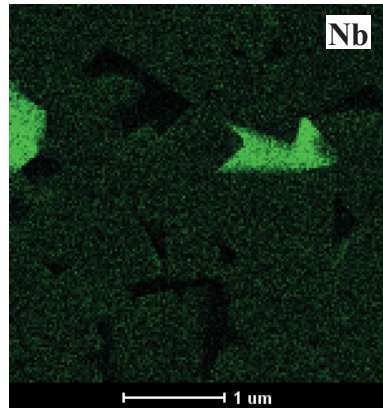
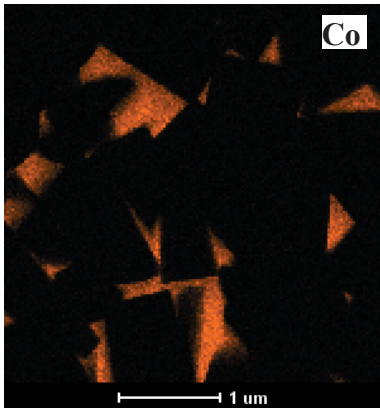
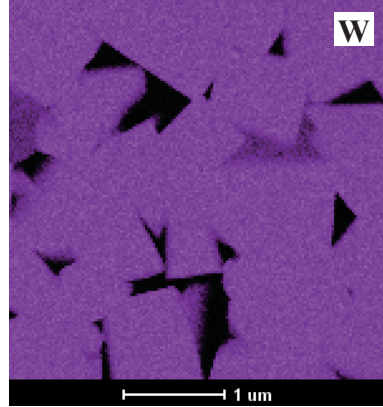
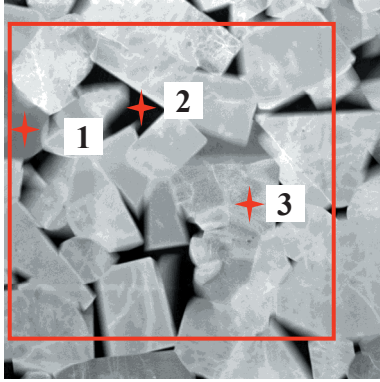
Rysunek 4.31. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach materiału narzędziowego WS3 przy użyciu spektrometru dyspersji energii; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora HAADF



Rysunek 4.32. Analiza liniowa składu chemicznego w mikroobszarach materiału narzędziowego WS3 przy użyciu spektrometru dyspersji energii; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora HAADF

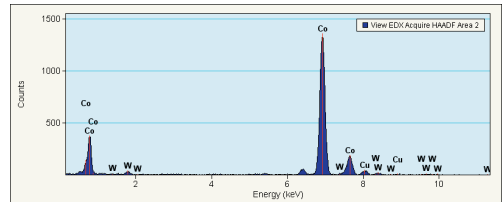
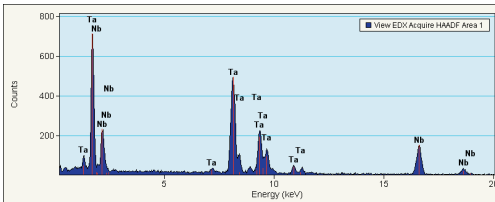
Tablica 4.3. Wyniki badań własności materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych

Material	Gęstość próbki ρ , g·cm ⁻³	Wytrzymałość na zginanie R_g , MPa	Odporność na ścieranie A , cm ³	Porowatość
WS1	10,2	1500	8,0	< A02 B00 C00
WS2	13,5	1650	9,8	< A02 B00 C00
WS3	12,5	1550	8,9	< A02 B00 C00

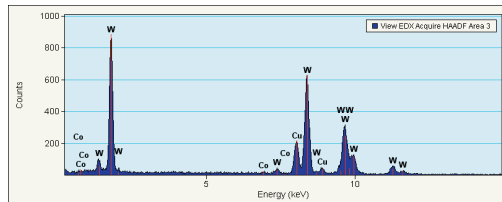


Punkt 1

Punkt 2



Punkt 3

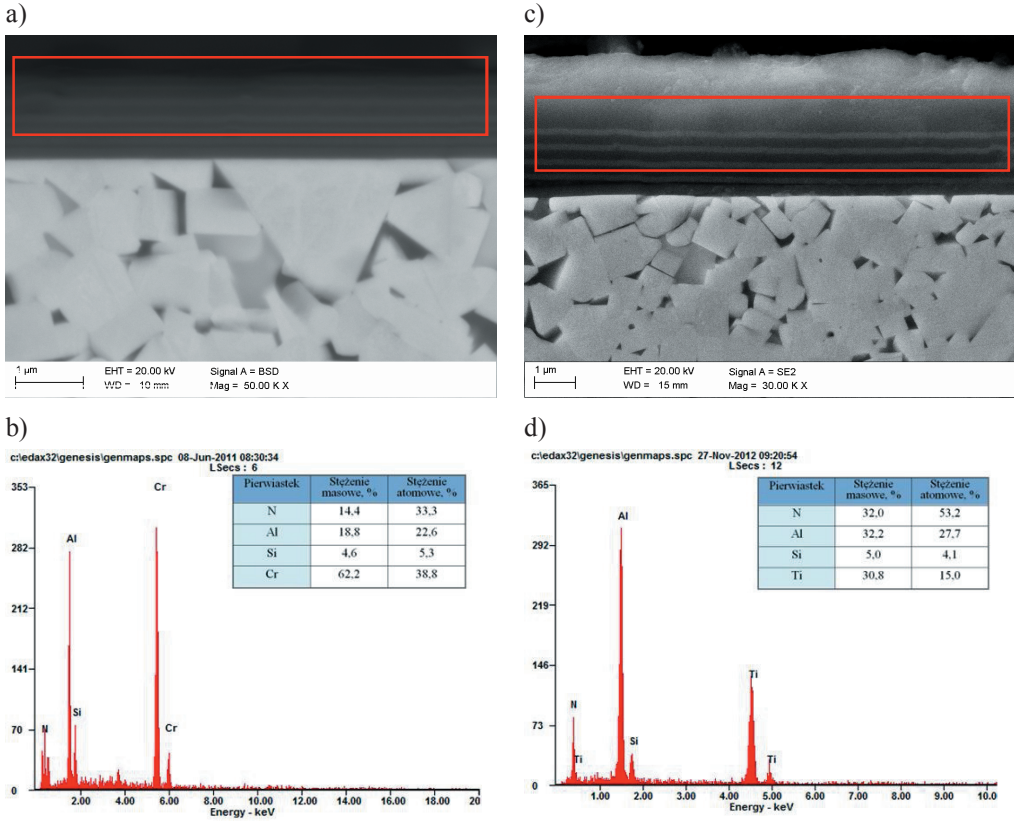


Rysunek 4.33. Struktura cienkiej folii z materiału narzędziowego WS3; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym wraz z analizą punktową w mikroobszarach oraz analizą powierzchniową składu chemicznego

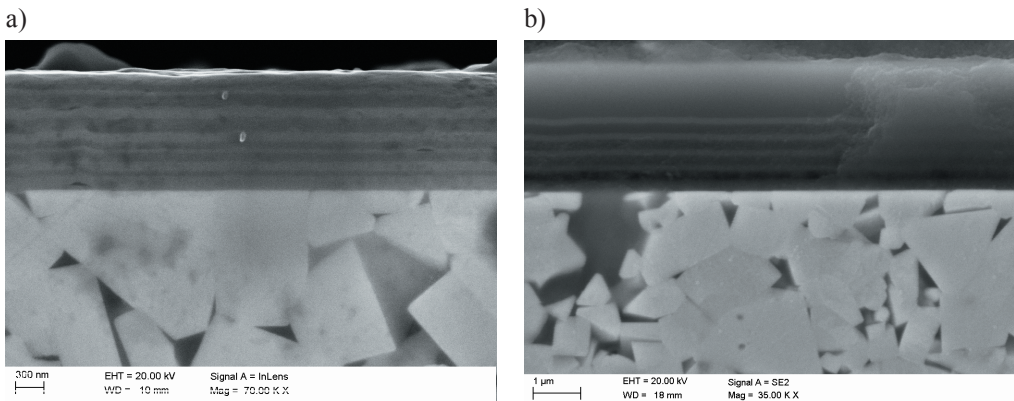
4.4. Struktura powłok

Na podstawie badań metalograficznych zglądów poprzecznych i przelomów, wykonanych w elektronowym mikroskopie skaningowym, stwierdzono że powłoki CrAlSiN i AlTiSiN, naniesione na podłoże z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, charakteryzują się ułożeniem warstwowym. Stwierdzono kilka warstw w powłokach o różnej grubości i składzie chemicznym w zależności od odległości od podłoża (schemat ułożenia warstw: rozdział 3.4, rysunek 3.11), co potwierdzono w badaniach z wykorzystaniem wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Badania spektralne, wykonane z wykorzystaniem detektora dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, potwierdzają, że naniesione powłoki zawierają Al, Ti, Si, Cr oraz N (rysunek 4.34, 4.35). Między pierwszą warstwą TiN naniesioną na podłoże a zewnętrzną warstwą AlTiSiN, istnieje kilka warstw złożonego azotku AlTiSiN o zmieniającym się składzie chemicznym i różnej grubości. Podobne ułożenie warstw występuje w przypadku powłoki CrAlSiN. Na warstwie CrN najbliższej podłożu naniesiono gradientową warstwę CrAlSiN o zmniejszającym się stężeniu chromu. Kolejne warstwy charakteryzują się zmiennym stężeniem Cr i Al, a ostatnia warstwa to CrAlSiN. Całkowita grubość powłok CrAlSiN i AlTiSiN wynosi 2,5-3,0 μm . Niezależnie od położenia wszystkie warstwy wchodzące w skład powłok charakteryzują się szczelnym przyleganiem do siebie i nie wykazują pęknięć i nieciągłości. Ponadto badania fraktograficzne materiałów narzędziowych z naniesionymi powłokami typu CrAlSiN i AlTiSiN nie wykazują rozwarstwienia wzdłuż powierzchni podziału między powłoką a podłożem, co wskazuje na dobrą przyczepność uzyskanych powłok do podłoża materiałów narzędziowych (rysunki 4.34 i 4.35).

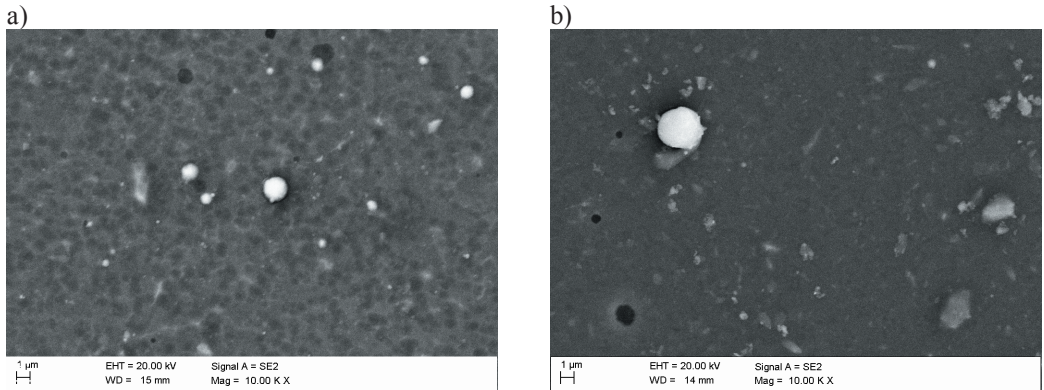
Obserwacje morfologii powierzchni w skaningowym mikroskopie elektronowym, w mikroskopie sił atomowych oraz w konfokalnym mikroskopie skaningowym wykazują niejednorodności związane z występowaniem na powierzchni powłoki zestalonych mikrokropel, charakterystycznych dla katodowego odparowania łukowego. Oprócz kropeł o zróżnicowanej wielkości, wynoszącej od 1-5 μm , występują również aglomeraty cząstek o wydłużonym kształcie, a także zagłębienia powstające w wyniku ich wypadania już po zakończeniu nanoszenia powłoki. Badania z wykorzystaniem spektrometru EDS składu chemicznego mikrocząstek wskazują, że na ich powierzchni przeważa chrom lub aluminium, co sugeruje, że są to krople metalu wybite z tarczy, które krzepną na powierzchni podłoża (rysunki 4.36-4.38).



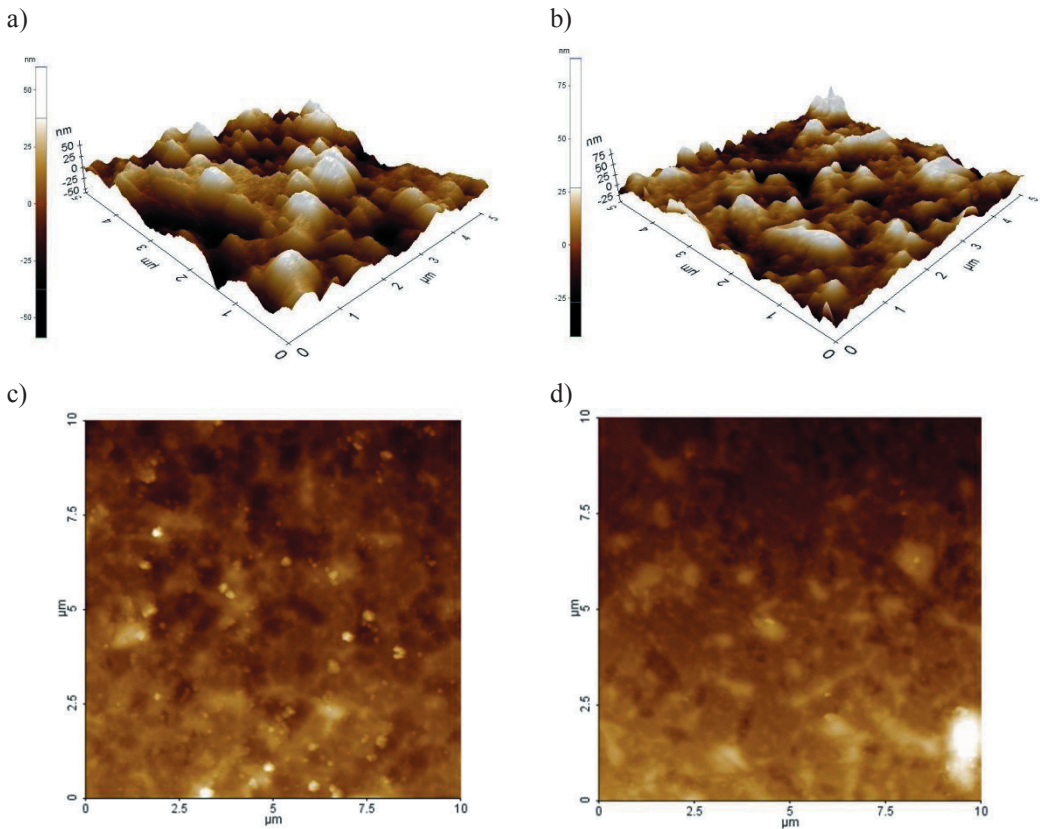
Rysunek 4.34. Struktura powłoki CrAlSiN naniesionej na podłoże wykonane z WS3 (a); widmo EDS z obszaru jak na rys. a (b); struktura powłoki AlTiSiN naniesionej na podłoże wykonane z WS3 (c); widmo EDS z obszaru jak na rys. c (d)



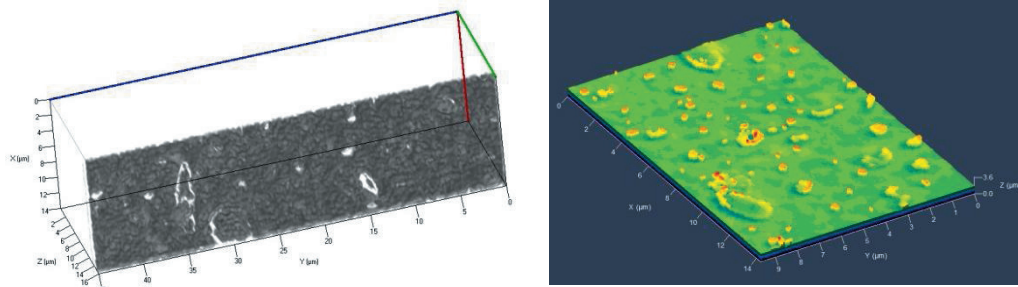
Rysunek 4.35. Struktura powłok: CrAlSiN (a); AlTiSiN (b) naniesionych na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS2



Rysunek 4.36. Topografia powierzchni powłok: CrAlSiN (a); AlTiSiN (b) naniesionych na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3

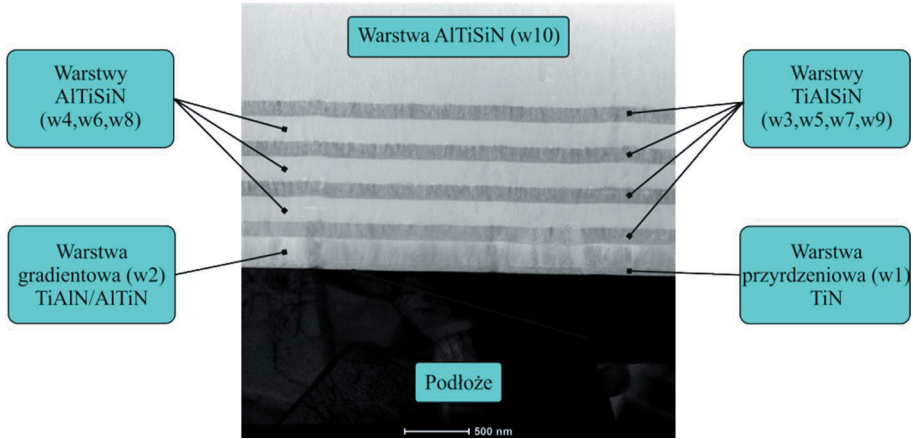


Rysunek 4.37. Topografia powierzchni powłoki CrAlSiN (a c); AlTiSiN (b, d) naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3; obrazy otrzymane przy użyciu mikroskopu sił atomowych, odwzorowanie 3D (a, b) i 2D (c, d)

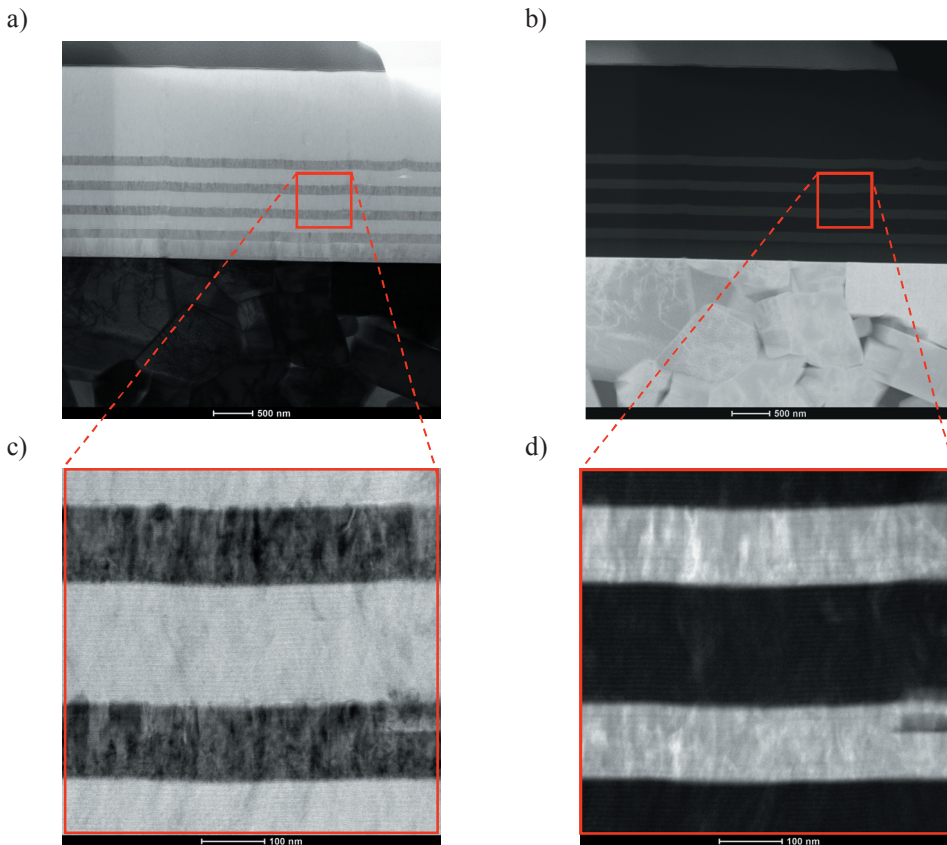


Rysunek 4.38. Topografia powierzchni powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS1

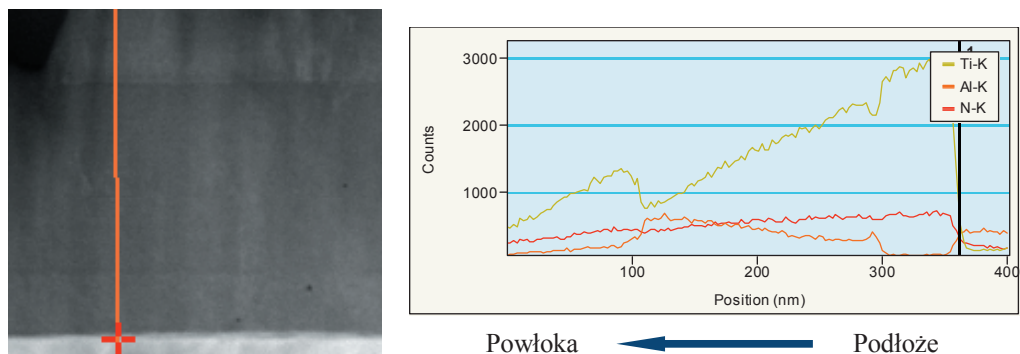
Na podstawie badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym scharakteryzowano powłoki wytworzone metodą katodowego odparowania łukowego z bocznymi obracającymi się katodami, złożone z kilku warstw oraz zbadano strefy przejściowe zarówno między podłożem a powłoką, jak również między poszczególnymi warstwami. Na rysunkach 4.39-4.44 przedstawiono obrazy uzyskane w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora BF i HAADF. Obrazy uzyskane w trybie skaningowo-transmisyjnym z wykorzystaniem detektora BF (pole jasne) ujawniają kontrast amplitudowy (dyfrakcyjny i/lub rozproszony). Obraz struktury w polu jasnym jest tworzony przez wiązkę nieugiętą (złożoną z elektronów nierozproszonych lub rozproszonych pod niewielkim kątem). Elektrony, które zostały rozproszone pod dużym kątem, nie biorą udziału w tworzeniu obrazu struktury (warstwy widoczne jako ciemniejsze silnie rozpraszają elektrony, większa objętość analizowanego materiału znajduje się w orientacji Bragga). Natomiast obrazy z detektora HAADF (wysokokątowy pierścieniowy detektor pola ciemnego) uwidaczniają kontrast Z zależny od zdolności rozpraszania elektronów przez atomy pierwiastków w badanym materiale, proporcjonalnej do liczby atomowej Z pierwiastka. W efekcie na obrazach HAADF obszary widoczne jako jasne odwzorowują warstwy powłoki silnie rozpraszające elektrony pod dużym kątem, które zawierają większy udział pierwiastków o wyższej wartości liczby atomowej niż pozostałe warstwy. Na podstawie badań cienkich folii z przekroju poprzecznego azotkowych powłok CrAlSiN i AlTiSiN naniesionych na podłoże z materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych (WS1) można stwierdzić, że charakteryzują się one budową nanokrystaliczną i nanokompozytową w całej objętości. Powłoki zarówno CrAlSiN, jak i AlTiSiN nie wykazują nieciągłości, pęknięć i porowatości oraz charakteryzują się dużą jednorodnością i zwartą budową.



Rysunek 4.39. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym z wykorzystaniem detektora BF



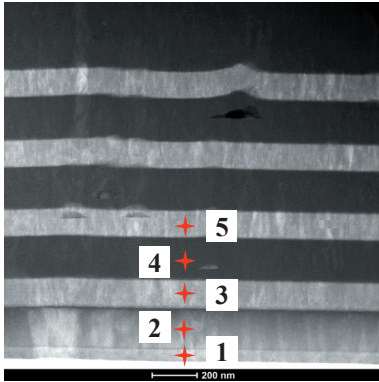
Rysunek 4.40. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym z wykorzystaniem detektora BF (a, c), z wykorzystaniem detektora HAADF (b, d)



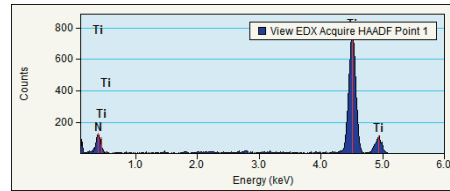
Rysunek 4.41. Analiza profilowa zmian składu chemicznego gradientowej warstwy AlTiSiN (w2) wykonana wzdłuż zaznaczonej linii przy użyciu spektrometru dyspersji energii

Zidentyfikowano istnienie kilku warstw (stref) w powłokach azotkowych zarówno na bazie chromu, aluminium i krzemu, jak i aluminium, tytanu i krzemu, wykazujących zmienną grubość i skład chemiczny w zależności od odległości od podłoża. Zaobserwowano między pierwszą warstwą przyrdzeniową naniesioną na podłoże – azotkiem tytanu o grubości 70 nm (w1, rysunek 4.39), a zewnętrzną ostatnią warstwą powierzchniową AlTiSiN o grubości 1150 nm (w10), warstwą AlTiSiN (w2) o grubości 180 nm, naniesioną bezpośrednio na przyrdzeniową warstwę TiN, wykazującą gradientowy charakter o zmniejszającym się liniowo stężeniu tytanu, przy jednoczesnym wzroście stężenia aluminium (rysunek 4.41) oraz osiem warstw o zmieniającym się składzie chemicznym i zróżnicowanej grubości. W warstwach w3-w9 naprzemiennie zmienia się grubość i skład chemiczny, odpowiednio 120 nm dla warstwy TiAlSiN i 200 nm dla warstwy AlTiSiN.

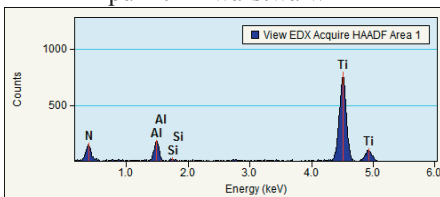
Na podstawie wyników badań uzyskanych metodą rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej przy użyciu spektrometru dyspersji energii uzyskano informacje o masowym i atomowym stężeniu pierwiastków w poszczególnych warstwach. W celu precyzyjnego określenia stosunku Al/Ti w analizach punktowych składu chemicznego pominięto azot (zmiany stężenia azotu na przekroju powłoki widoczne są na wykresach liniowego rozmieszczenia pierwiastków, rysunek 4.42). Analizy punktowe składu chemicznego w mikroobszarach (rysunki 4.42 i 4.43) wykazują, że warstwy (w4, w6, w8) o grubości 200 nm oraz warstwa powierzchniowa (w10) o grubości 1150 nm (na obrazach BF widoczne jako jasne, rysunek 4.40a,c) zawierają wysokie stężenie Al oraz pierwiastki Ti, Si i N. W warstwach (w3, w5, w7, w9) o grubości 120 nm (na obrazach BF widoczne jako ciemne, rysunek 4.40a,c) stężenie Ti jest wyższe, natomiast Al i Si niższe niż w warstwach grubszych (w4, w6, w8, w10).



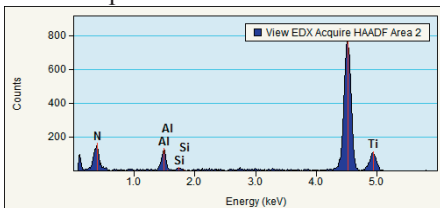
punkt 1 - warstwa w1



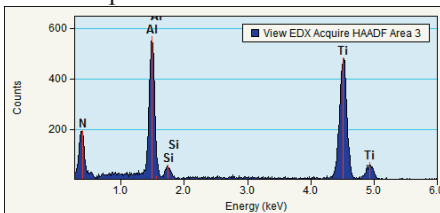
punkt 2 - warstwa w2



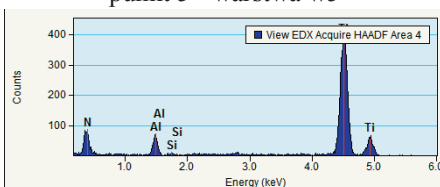
punkt 3 - warstwa w3



punkt 4 - warstwa w4



punkt 5 - warstwa w5



Pierwiastek	Stężenie masowe,%	Stężenie atomowe,%
Al	10,3	16,8
Si	0,7	1,1
Ti	89,0	82,1

Pierwiastek	Stężenie masowe,%	Stężenie atomowe,%
Al	7,2	12,1
Si	0,8	1,2
Ti	92,0	86,7

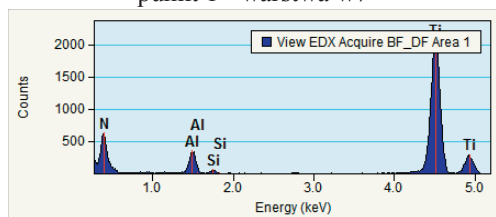
Pierwiastek	Stężenie masowe,%	Stężenie atomowe,%
Al	39,1	52,4
Si	3,1	4,0
Ti	57,8	43,6

Pierwiastek	Stężenie masowe,%	Stężenie atomowe,%
Al	9,4	15,6
Si	0,4	0,5
Ti	90,2	83,9

Rysunek 4.42. Analiza punktowa składu chemicznego w poszczególnych warstwach powłoki AlTiSiN (spektrometr dyspersji energii EDS)

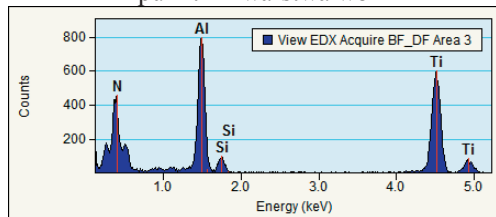


punkt 1 - warstwa w7



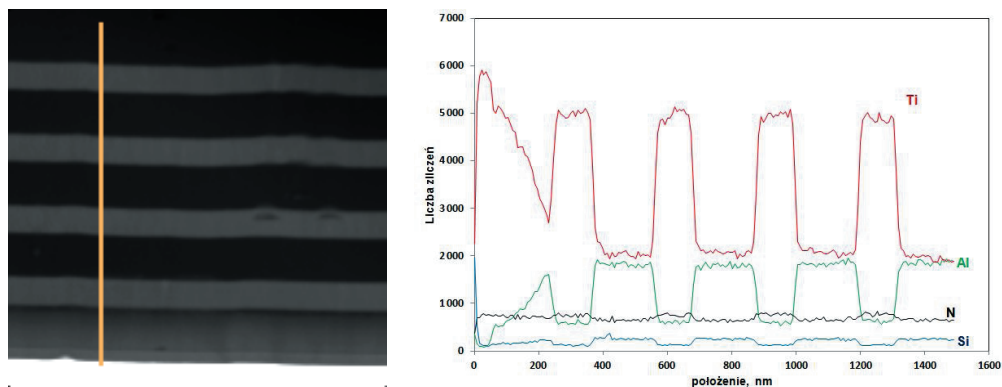
Pierwiastek	Stężenie masowe, %	Stężenie atomowe, %
N	34,4	62,7
Al	5,3	5,0
Si	0,6	0,6
Ti	59,7	31,7

punkt 2 - warstwa w8

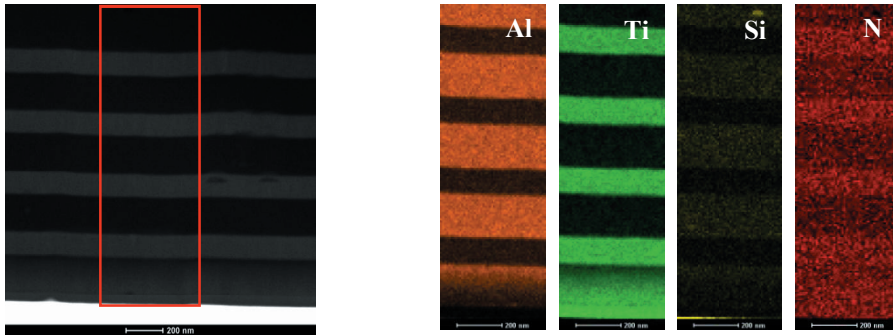


Pierwiastek	Stężenie masowe, %	Stężenie atomowe, %
N	44,8	66,8
Al	24,4	19,0
Si	2,6	1,9
Ti	28,2	12,3

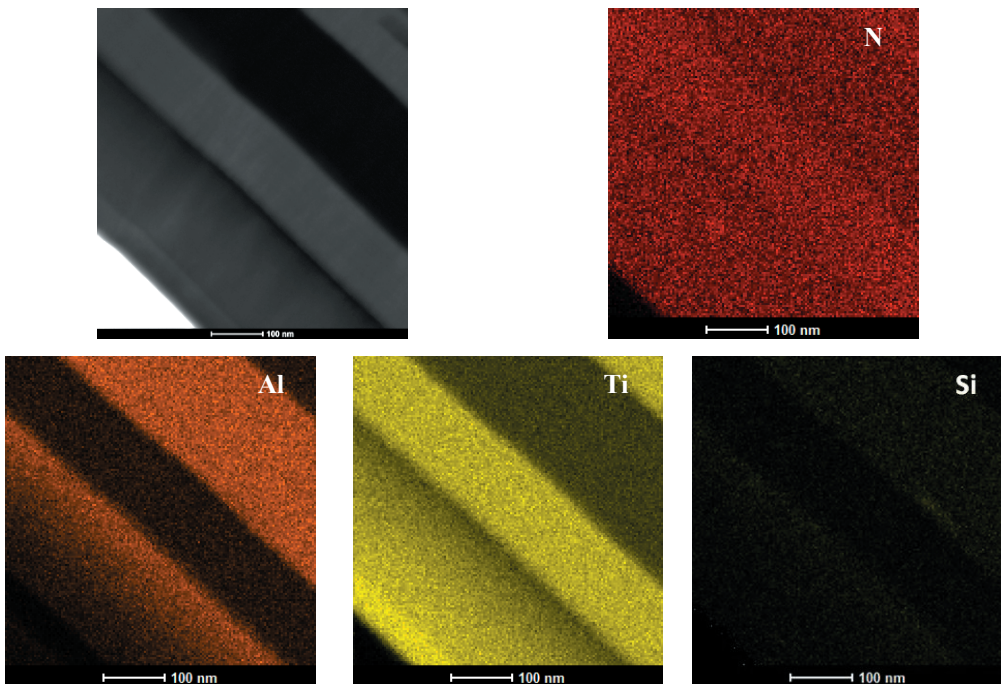
Rysunek 4.43. Analiza punktowa składu chemicznego w warstwach w5 i w6 powłoki AlTiSiN (spektrometr dyspersji energii EDS)



Rysunek 4.44. Analiza profilowa zmian składu chemicznego powłoki AlTiSiN, wykonana wzdłuż zaznaczonej linii przy użyciu spektrometru dyspersji energii



Rysunek 4.45. Analiza powierzchniowa zmian składu chemicznego powłoki AlTiSiN przy użyciu spektrometru dyspersji energii



Rysunek 4.46. Analiza powierzchniowa zmian składu chemicznego powłoki AlTiSiN przy użyciu spektrometru dyspersji energii – mapy rozkładu Al, N, Ti, Si

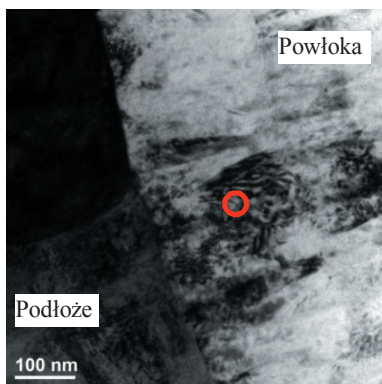
W badanej powłoce można zatem wyróżnić:

- warstwę przyrzedzeniową przy podłożu TiN o grubości 70 nm (w1),
- warstwę gradientową AlTiSiN o grubości 180 nm (w2),
- warstwy TiAlSiN o grubości 120 nm (w3, w5, w7, w9),
- warstwy AlTiSiN o grubości 200 nm (w4, w6, w8),
- warstwę powierzchniową AlTiSiN o grubości 1150 nm (w10).

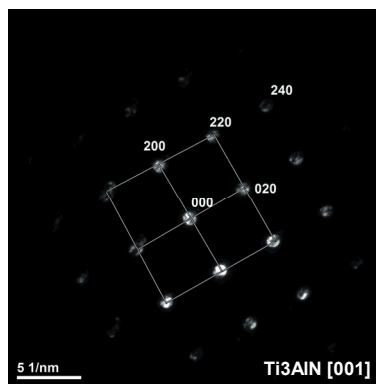
Analogiczny schemat ułożenia warstw, jak w powłoce AlTiSiN, zaobserwowano w przypadku powłoki CrAlSiN. Na warstwie CrN, najbliższej podłożu, naniesiono gradientową warstwę CrAlN/AlCrN o zmniejszającym się liniowo stężeniu chromu i jednocześnie wzrastającym stężeniu aluminium. Kolejne naprzemienne warstwy charakteryzują się zmieniającym się stężeniem chromu i aluminium (CrAlSiN/AlCrSiN), natomiast ostatnia warstwa to CrAlSiN. Wyniki badań w wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym azotkowej warstwy CrAlSiN o wysokim stężeniu chromu potwierdzają występowanie krystalicznych ziarn CrN o nanometrycznej wielkości, wokół których zaobserwowano amorficzną osnowę SiN_x, co może stanowić potwierdzenie nanokompozytowej struktury warstwy.

W celu potwierdzenia występowania zmiany składu chemicznego w poszczególnych warstwach (od w1 do w10) powłoki AlTiSiN wykonano analizę liniową (rysunki 4.41, 4.43, 4.44) oraz analizę powierzchniową rozmieszczenia pierwiastków (rysunki 4.45 i 4.46) przy użyciu spektrometru dyspersji energii. Charakter zmian stężenia pierwiastków wskazuje na istnienie poszczególnych warstw. Ponadto nie zaobserwowano ostrego przejścia między warstwą złożoną z tytanu i azotu a podłożem z materiału narzędziowego. W strefie tej wykazano zmniejszenie stężenia pierwiastków pochodzących od powłoki, przy jednoczesnym wzroście stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża. Świadczy to o istnieniu dyfuzyjnej strefy przejściowej, co potwierdzają także badania z wykorzystaniem metod spektroskopowych (rozdział 4.5). Warstwa naniesiona bezpośrednio na podłoże oraz warstwa gradientowa (odpowiednio w1 i w2) mają strukturę nanokrystaliczną. Jest to widoczne na zdjęciach BF i DF, wykonanych w trybie transmisyjnym oraz na dyfraktogramach elektronowych (SAED, nanodyfrakcja), obrazach HRTEM i ich transformatach Fouriera FFT (rysunki 4.47-4.50).

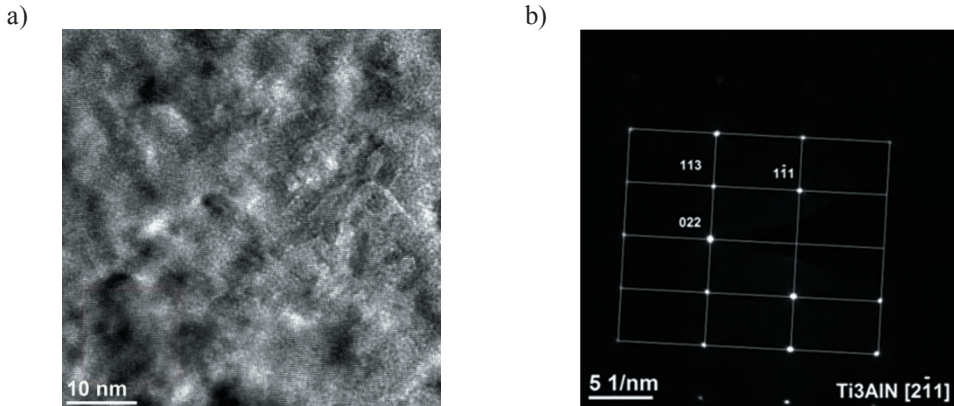
a)



b)

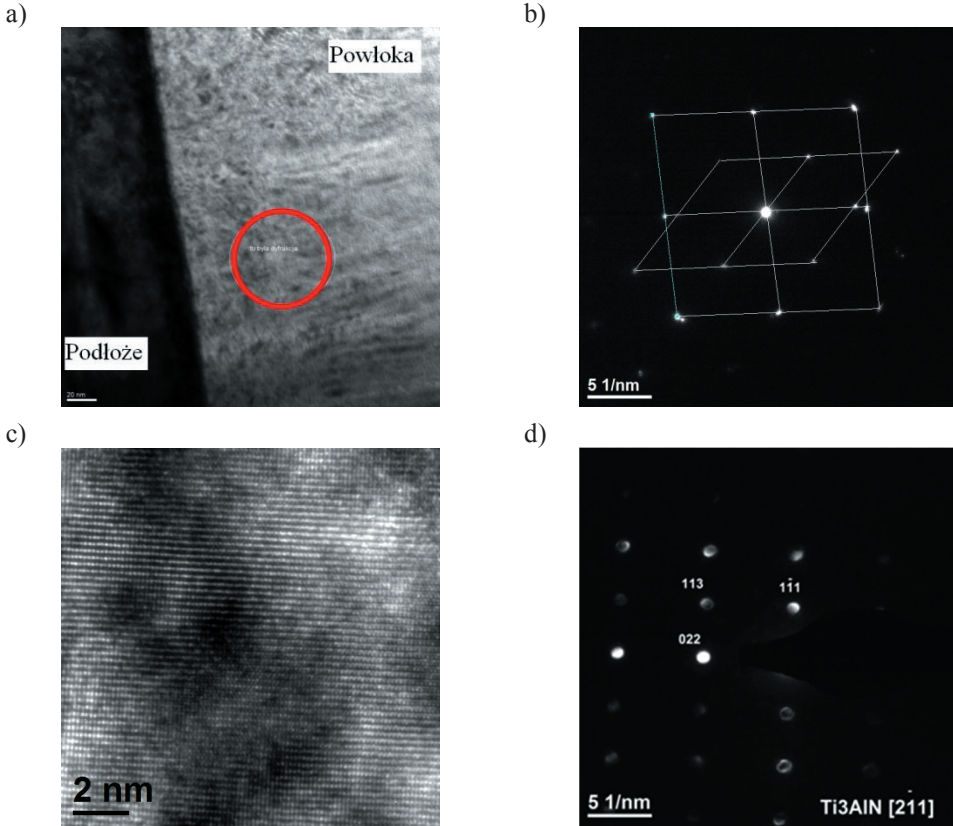


Rysunek 4.47. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz BF w trybie transmisyjnym (c); nanodyfrakcja elektronowa z zaznaczonego obszaru jak na rysunku a (b)

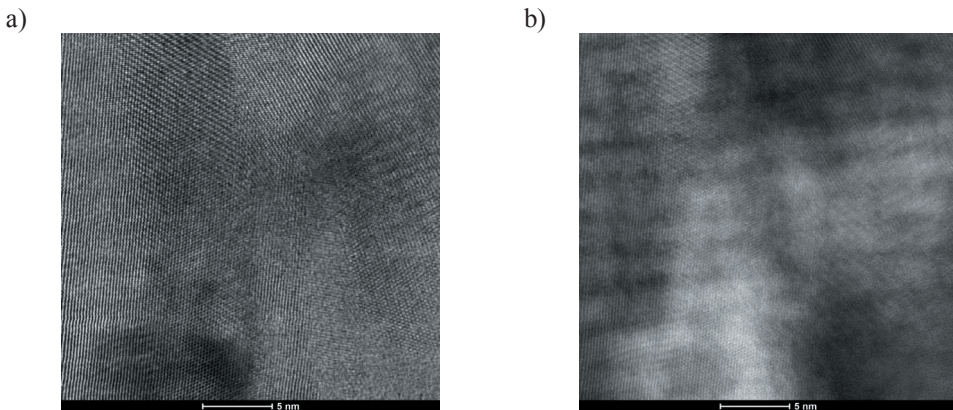


Rysunek 4.48. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w1); obraz w trybie wysokorozdzielczym HRTEM (a); dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru jak na rysunku a (b)

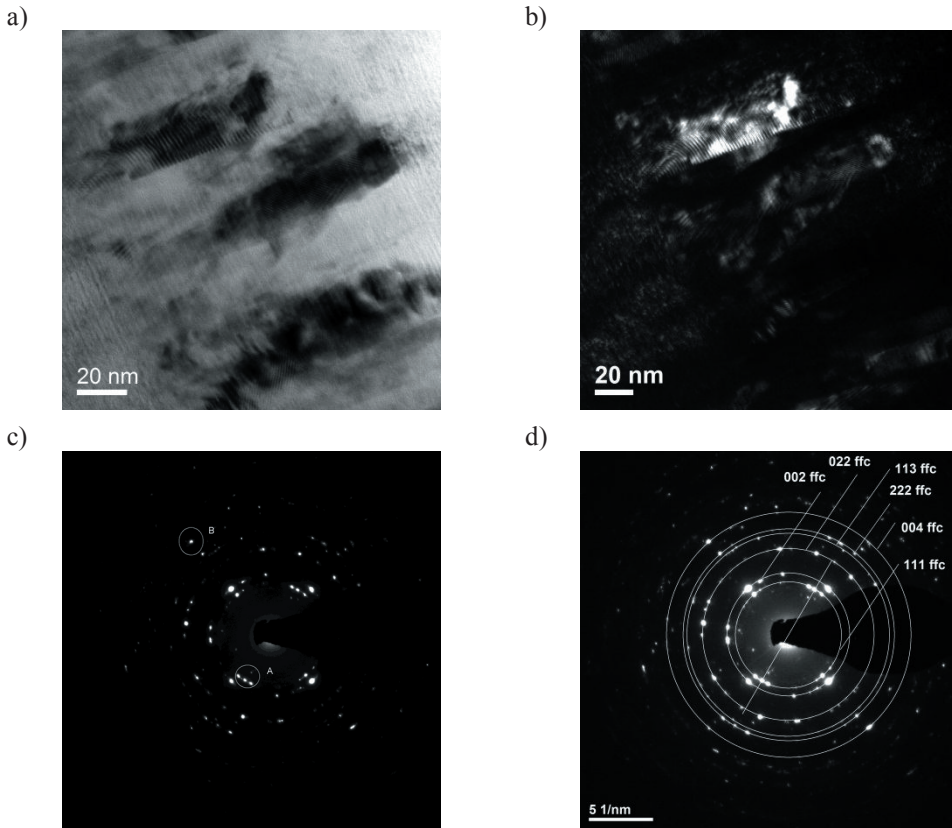
Na podstawie badań dyfrakcyjnych warstwy przyrdzeniowej, usytuowanej przy podłożu (w1) oraz gradientowej warstwy (w2), o liniowo zmniejszającym się stężeniu Ti i wzrastającym stężeniu Al, o stosunku Al/Ti=0,2, stwierdzono występowanie fazy TiN o sieci regularnej ściennie centrowanej (fcc). Ściśle przylegająca do podłoża warstwa (w1) oraz warstwa gradientowa (w2) charakteryzują się kolumnową strukturą o szerokości kolumn w przedziale 5-30 nm (rysunek 4.47-4.50). Również warstwy azotkowe o wysokim stężeniu tytanu i niskim stężeniu aluminium i krzemu (w3, w5, w7) charakteryzują się krystaliczną strukturą kolumnową, o ułożeniu prostopadłym względem kierunku wzrostu powłoki, a ich średnica zawiera się w przedziale 10-20 nm (rysunki 4.51, 4.54, 4.55). W warstwach tych stosunek aluminium do tytanu wynosi Al/Ti=0,14. Na rysunku 4.51 przedstawiono strukturę warstwy w5 odwzorowaną z wykorzystaniem detektora pola jasnego i ciemnego oraz dyfrakcje elektronowe. Stwierdzono, że w warstwach tych występuje faza TiN o strukturze regularnej (Fm-3m). Natomiast w warstwach azotkowych o wysokim stężeniu aluminium (w4, w6, w8) nie zaobserwowano struktury kolumnowej, która jest silnie uzależniona od stężenia Al+Si, ponieważ aluminium powoduje rozdrobnienie struktury i zapobiega powstawaniu kolumn. Potwierdzono również, że struktura warstw o wysokim stężeniu aluminium charakteryzuje się bardzo dużym rozdrobnieniem ziarn o średnicach obszarów wynoszących kilka nanometrów, a widoczne ich uprządkowanie może wskazywać na uprzywilejowaną orientację krystalograficzną (rysunek 4.52). W warstwach tych stosunek aluminium do tytanu wynosi Al/Ti=1,2. Na podstawie dyfrakcji elektronowych stwierdzono występowanie struktury złożonej z ziarn o sieci krystalograficznej regularnej i heksagonalnej (rysunek 4.53) [161, 165, 189, 242, 255].



Rysunek 4.49. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w1); obraz BF w trybie transmisyjnym (a); dyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku a (b); obraz w trybie wysokorozdzielczym HRTEM (c); nanodyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku c (d)

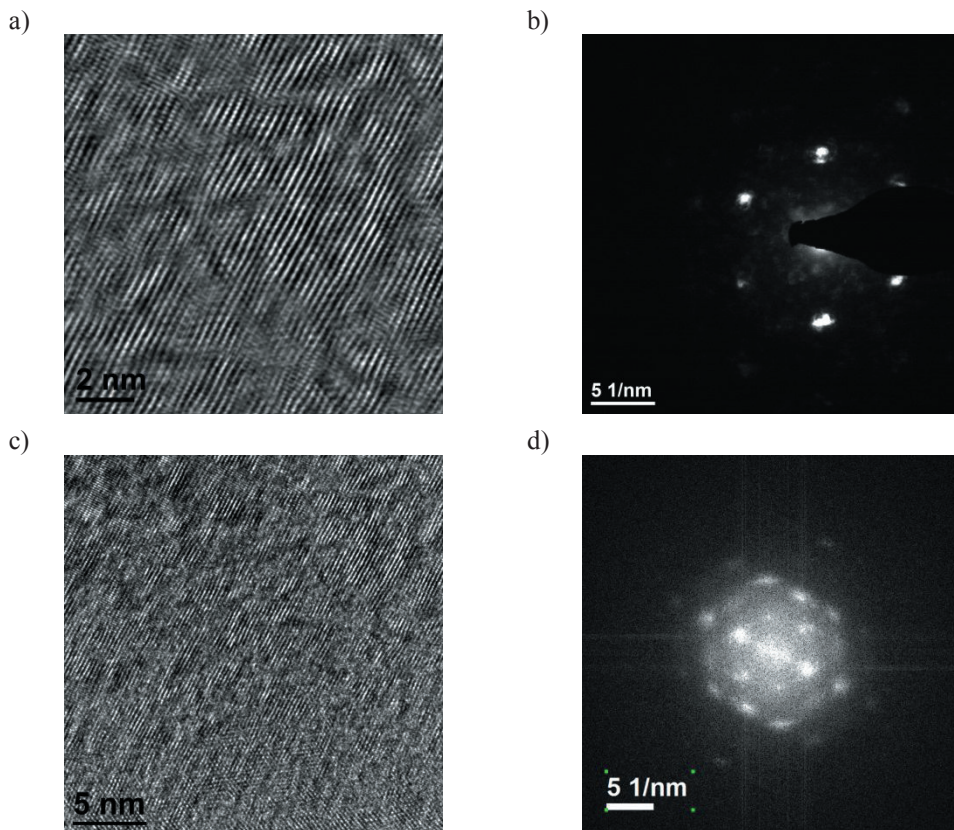


Rysunek 4.50. Struktura kolumnowa warstwy TiN (w1); obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, detektor BF (a); detektor HAADF (b)

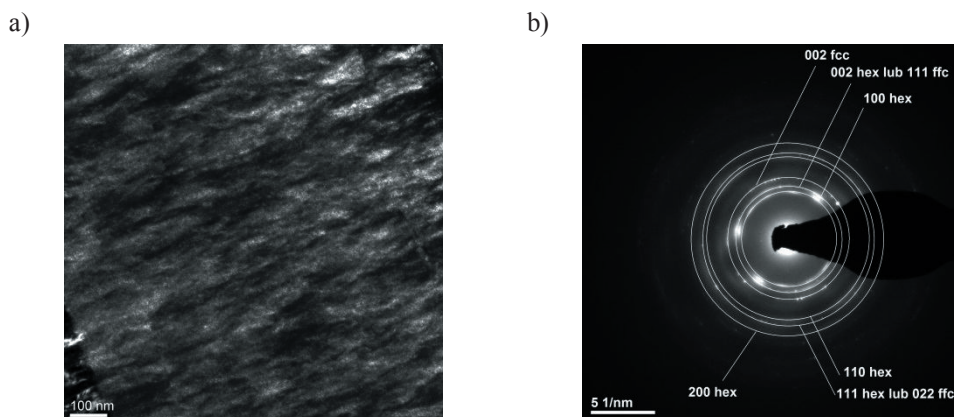


Rysunek 4.51. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w5); obraz BFw trybie transmisyjnym (a); obraz DF (b); dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru jak na rysunku b (c); rozwiązanie dyfrakcji elektronowej z obszaru jak na rysunku b

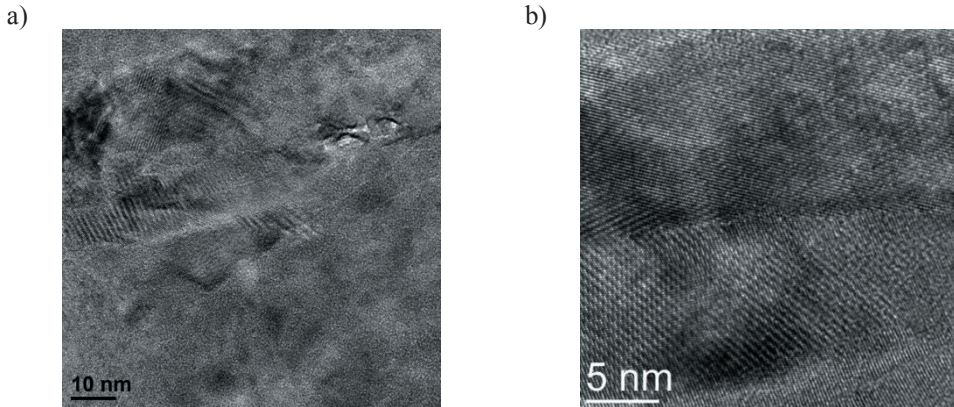
Na rysunkach 4.54 i 4.55 przedstawiono granice między kolumnami w warstwie w3 o wysokim stężeniu tytanu, z wykorzystaniem obrazowania w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM. Szczegółowa analiza całej powłoki AlTiSiN ujawnia występowanie nanowarstwowego układu (Al+Si)TiN/Ti(Al+Si)N, równoległego do podłoża, o modulacji (periodyczności) około 3 nm. Charakterystyczne laminowanie występuje zarówno w warstwach o wysokim stężeniu tytanu i strukturze kolumnowej (w1, w2, w3, w5, w7), jak i w warstwach o wysokim stężeniu aluminium (w4, w6, w8) oraz w warstwie powierzchniowej (w10), co przedstawiono na rysunkach 4.40, 4.51, 4.50b, 4.57, 4.58. Zaobserwowany kontrast spowodowany jest prawdopodobnie różnicą w składzie chemicznym nanowarstw i wynika z różnego współczynnika rozpraszania elektronów przez atomy Ti i Al. Nanowarstwy bogate w aluminium są jaśniejsze niż warstwy bogate w tytan ze względu na niższy współczynnik rozpraszania Al [215, 241, 243].



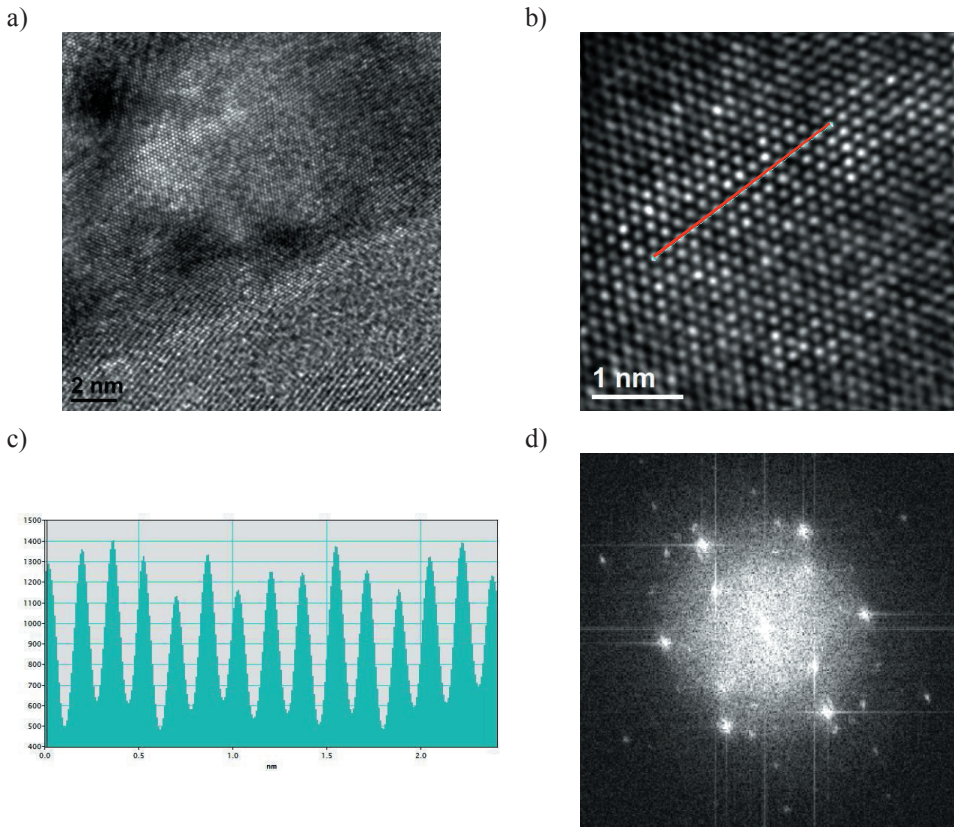
Rysunek 4.52. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w6); obraz w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (a,c); nanodyfrakcja elektronowa z obszaru jak na rysunku a (b); transformata Fouriera FFT z obszaru jak na rysunku c (d)



Rysunek 4.53. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w6); obraz w trybie transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora DF (a); dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru jak na rysunku a (b)

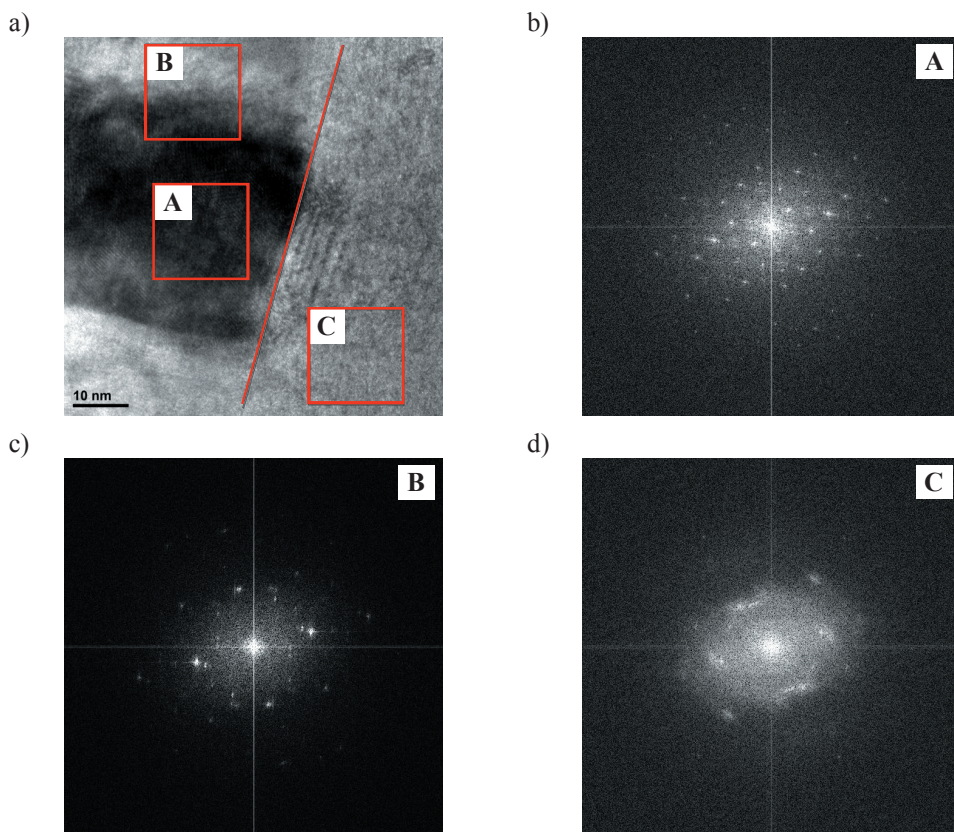


Rysunek 4.54. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w3); obraz w trybie-transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (a, b)



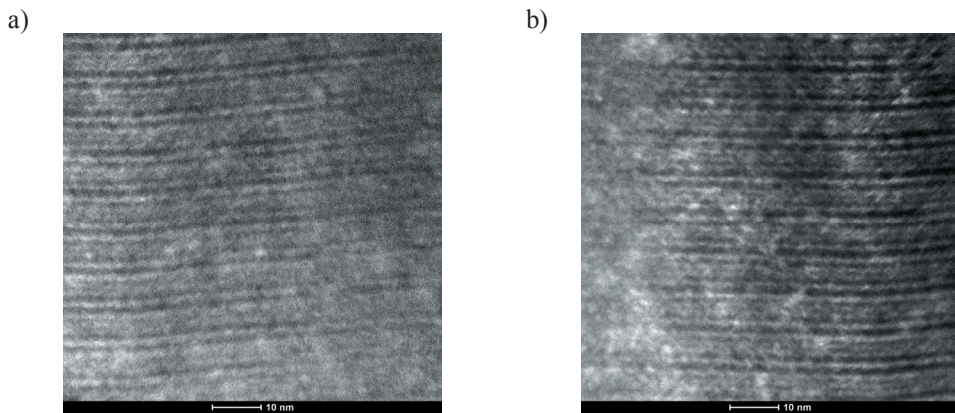
Rysunek 4.55. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w3); obraz w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (a,b); analiza liniowa z obszaru jak na rysunku b (c); transformata Fouriera FFT (d)

Zmiana w składzie chemicznym między nanowarstwami jest spowodowana charakterem osadzania powłok w zmodyfikowanej metodzie katodowego odparowania łukowego – LARC. W komorze pieca znajdują się cylindryczne tarcze (m.in. Ti oraz Al+Si), wykorzystywane do osadzania złożonych powłok. W wyniku obrotu mechanizmu planarnego z umieszczonymi na nim próbkami wokół własnej osi, jak i osi centralnej urządzenia, zmienia się odległość próbek od tarcz o różnym składzie chemicznym (Ti oraz Al+Si). W związku z tym nanowarstwy osadzone bliżej tarczy tytanowej są nieznacznie bogatsze w ten pierwiastek, zaś nanowarstwy osadzone w pobliżu tarczy Al+Si są wzbogacone w aluminium i krzem [167, 187, 203, 222, 240, 241]. Szybkość zmian jest na tyle duża, że nie obserwuje się ostrego przejścia między poszczególnymi nanowarstwami. Periodyczność nanowarstw może być

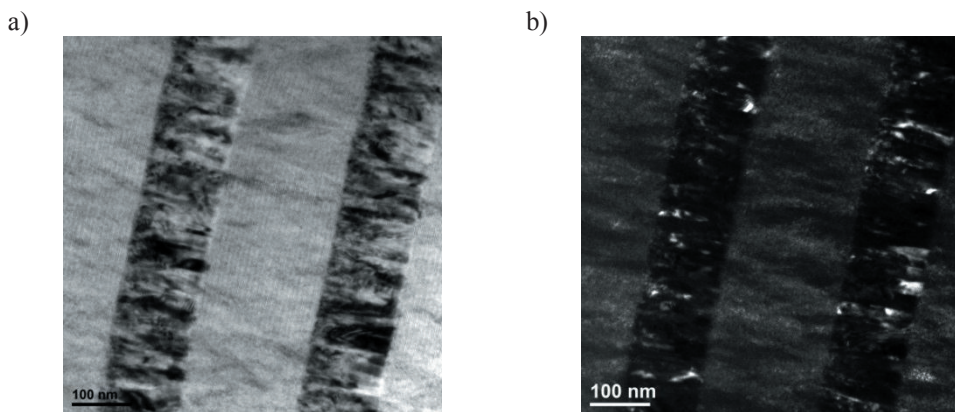


Rysunek 4.56. Struktura powłoki AlTiSiN (strefa przejściowa warstw w5 i w6, linią zaznaczono granicę między warstwami); obraz w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM (a); transformata Fouriera FFT obszarów A,B,C (b, c, d)

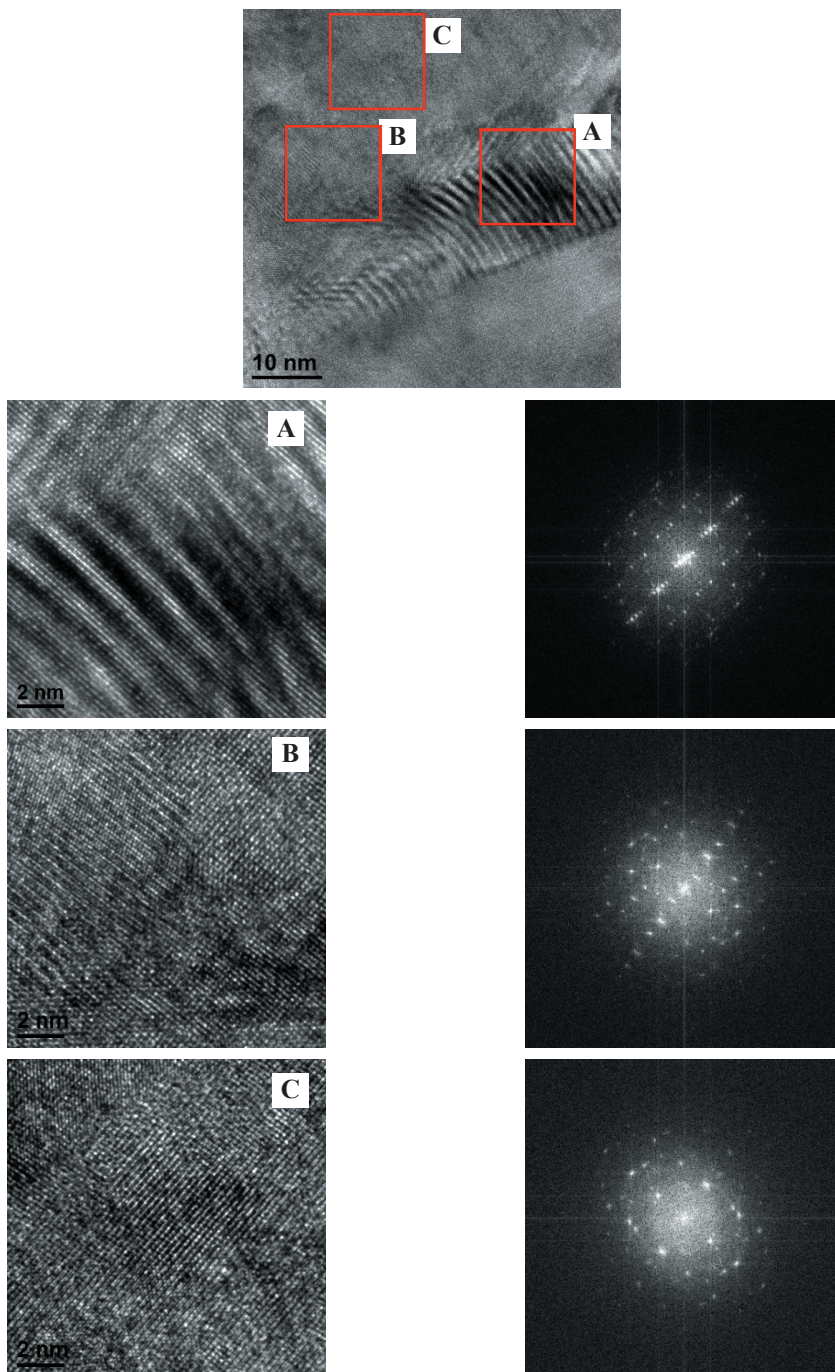
modulowana i uzależniona jest od prędkości obrotowej mechanizmu planarnego. W strukturze warstw stwierdzono silne odkształcenia sieci i liczne defekty strukturalne, np. dyslokacje (rysunki 4.54, 4.56a, 4.59, 4.60). Obserwowany kontrast (rysunki 4.52, 4.59, 4.61) spowodowany lokalnie różnym stężeniem aluminium, tytanu w ziarnach (wyższe stężenie aluminium) i wokół ziarn (wyższe stężenie krzemu) – może wskazywać na wysoki poziom naprężeń [224, 242]. Również wysoka gęstość dyslokacji krawędziowych w strukturze warstw (w4, w6, w8) (rysunek 4.60) wskazuje na występowanie naprężeń, co potwierdzono w badaniach techniką rentgenowskiej analizy strukturalnej.



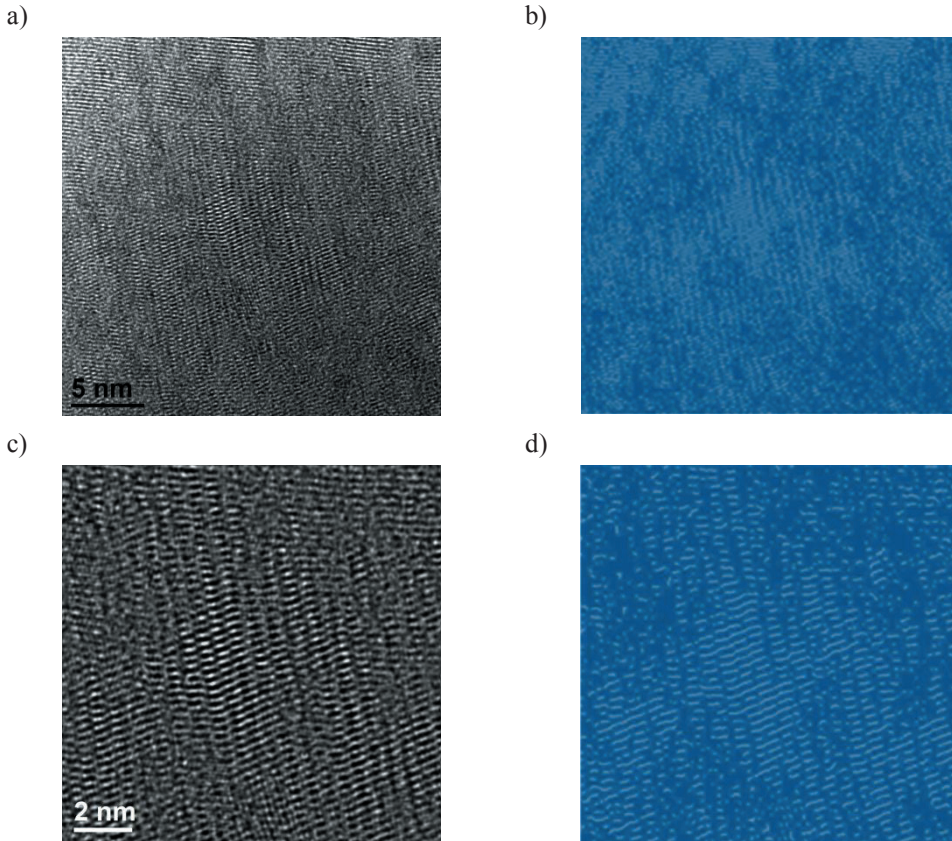
Rysunek 4.57. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora HAADF (a, b)



Rysunek 4.58. Struktura powłoki AlTiSiN; obraz w trybie transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora BF (a), z wykorzystaniem detektora DF (b)



Rysunek 4.59. Struktura powłoki AlTiSiN (warstwa w3); obraz w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM; transformata Fouriera FFT obszarów A, B, C

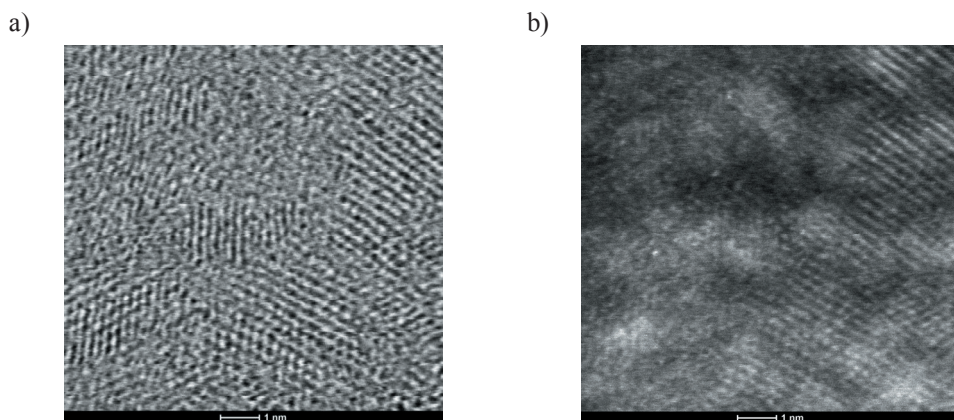


Rysunek 4.60. Struktura warstwy w6; obraz w trybie wysokorozdzielczym HRTEM, (a, c); szkieletyzacja obrazów jak na rysunku a, c (b, d)

Ze względu na bardzo korzystne połączenie własności, takich jak wysokie naprężenia ściskające oraz nanokrystaliczna wielkość ziarn, podwyższa się wytrzymałość powłok azotkowych na bazie chromu, aluminium, tytanu, co wraz ze stabilizacją mikrotwardości w podwyższonej temperaturze prowadzi do poprawy własności użytkowych narzędzi. Wydłużenie okresu trwałości ostrza skrawającego w trudnych warunkach obróbki ubytkowej potwierdzono w badaniach eksploatacyjnych narzędzi z naniesionymi powłokami CrAlSiN oraz AlTiSiN.

Badania z wykorzystaniem HRTEM warstw o wysokim stężeniu aluminium potwierdzają występowanie nanoziarn o zróżnicowanej orientacji płaszczyzn, wykazujących obecność uporządkowania dalekiego zasięgu typowego w materiałach krystalicznych, między którymi

stwierdzono obszary o mniejszym stopniu uporządkowania. Nieuporządkowane obszary między ziarnami nie wykazują jednak amorficznego charakteru, a ich tworzenie można najprawdopodobniej tłumaczyć występowaniem miejscowo wysokiej koncentracji krzemu (>4%) w powłokach i jego udziałem w tworzeniu nieuporządkowanej nanokompozytowej struktury. Podobne zależności przedstawiono w pracach [241, 244, 245, 255].



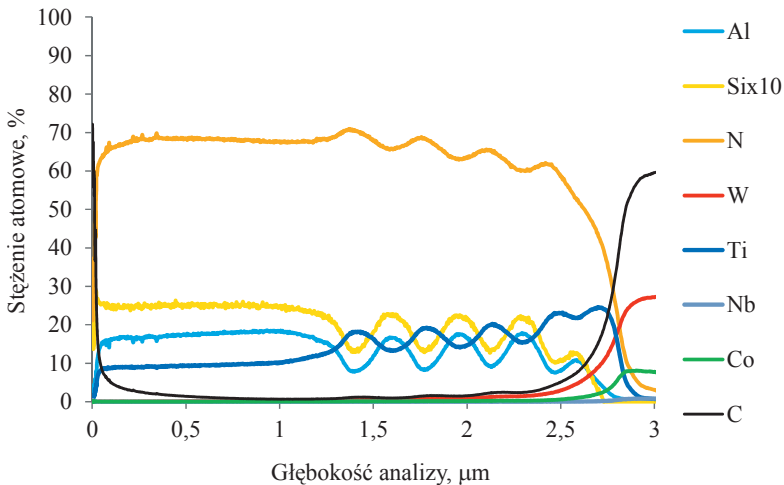
Rysunek 4.61. Struktura warstwy w6; obraz w trybie skaningowo-transmisyjnym, z wykorzystaniem detektora BF (a); z wykorzystaniem detektora HAADF (b)

Obserwacje strukturalne oraz obrazy dyfrakcyjne z wykorzystaniem obrazowania w trybie transmisyjnym wysokorozdzielczym HRTEM i odpowiadające im transformaty Fouriera FFT (rysunki 4.48, 4.49, 4.52, 4.54-4.56, 4.59) potwierdzają, że wytworzone powłoki azotkowe na bazie aluminium, tytanu, chromu, krzemu wykazują nanokrystaliczną i nanokompozytową strukturę.

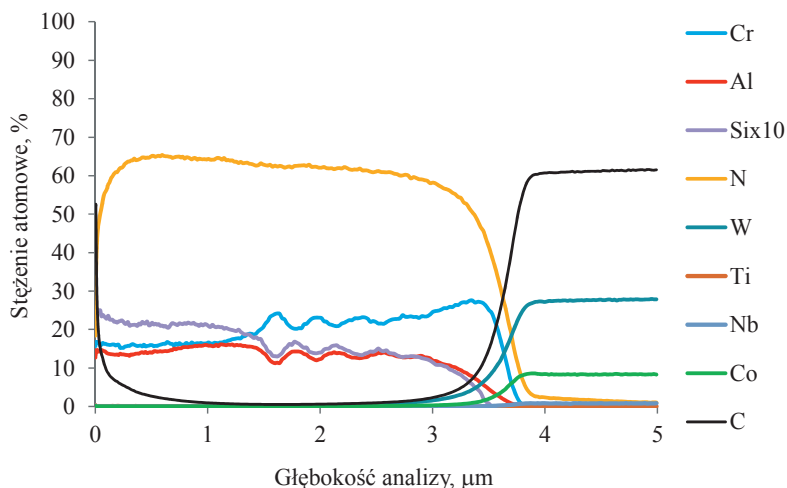
Analizy profilowe oraz powierzchniowe zmian składu chemicznego, wykonane w wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym, potwierdzające istnienie stref przejściowych między podłożem i powłoką oraz między poszczególnymi warstwami o zmiennym stężeniu aluminium i tytanu, mogą świadczyć o istnieniu dyfuzyjnych obszarów przejściowych i tym samym przyczyniać się do wysokiej adhezji powłok wytwarzanych metodą katodowego odparowania łukowego. Występowanie stref przejściowych potwierdzono również w analizach profilowych w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS.

4.5. Skład chemiczny i fazowy powłok

Analizę profilową składu chemicznego w funkcji odległości od powierzchni próbki oraz zmiany stężenia poszczególnych pierwiastków w strefie przejściowej między warstwami typu CrAlSiN i AlTiSiN, a materiałem podłoża oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS. Analizę stanu chemicznego pierwiastków oraz zmiany stężenia chemicznego składników powłoki wykonano techniką spektroskopii elektronów Augera (AES) i spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Badania z wykorzystaniem spektrometru GDOS (rysunek 4.63, 4.64) potwierdzają obecność zarówno chromu, tytanu, aluminium, krzemu, jak i azotu w badanych powłokach oraz składników podłoża, między innymi wolframu, tytanu, niobu, wanadu, kobaltu i węgla. Charakter zmian w strefie połączenia podłoże–powłoka i między poszczególnymi warstwami potwierdza występowanie stref przejściowych. Analiza ta wykazuje, że w strefie połączenia od powierzchni powłok następuje zwiększanie stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża, przy równoczesnym zmniejszaniu stężenia pierwiastków tworzących powłoki. Może to świadczyć o istnieniu strefy przejściowej między materiałem podłoża a powłoką, wpływającej na polepszenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża, a tym samym polepszenie własności mechanicznych materiałów narzędziowych, co potwierdzono m.in. badaniami własności użytkowych. Istnienie strefy przejściowej należy również wiązać z działaniem



Rysunek 4.63. Zmiany stężenia składników powłoki AlTiSiN naniesionej na materiał WSI analizowanych w spektrometrze GDOS



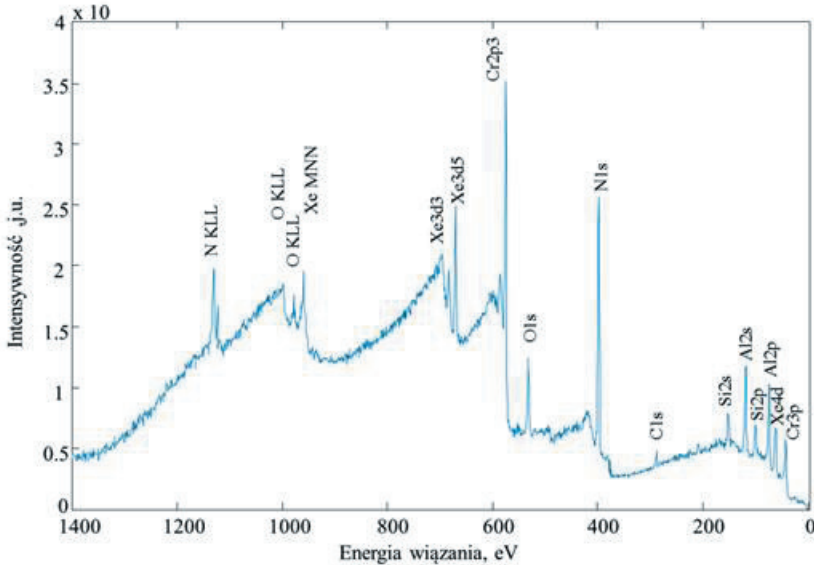
Rysunek 4.64. Zmiany stężenia składników powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał WS1 analizowanych w spektrometrze GDOS

jonów o dużej energii, powodujących przemieszczanie się pierwiastków w strefie połączenia, zwiększenie desorpcji powierzchni podłoża oraz powstanie defektów w podłożu.

Na widmach przeglądowych, otrzymanych w wyniku badań nanokrystalicznych powłok CrAlSiN i AlTiSiN, naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe wykonanych z wykorzystaniem techniki XPS, stwierdzono obecność linii fotoelektrycznych charakterystycznych dla pierwiastków tworzących badane powłoki (rysunek 4.65). W tabelicy 4.4 przedstawiono wyniki ilościowej analizy składu chemicznego badanych powłok wyznaczonego z pomiarów linii rdzeniowych.

Tablica 4.4. Wyniki ilościowej analizy składu chemicznego powłok CrAlSiN i AlTiSiN naniesionych na materiał WS3 (XPS)

Symbol pierwiastka	Stężenie atomowe pierwiastka w powłoce, %	
	CrAlSiN	AlTiSiN
Cr	22,1	–
Al	16,4	25,6
Ti	–	15,4
Si	3,6	2,4
N	42,1	44,3
O	14,8	12,3

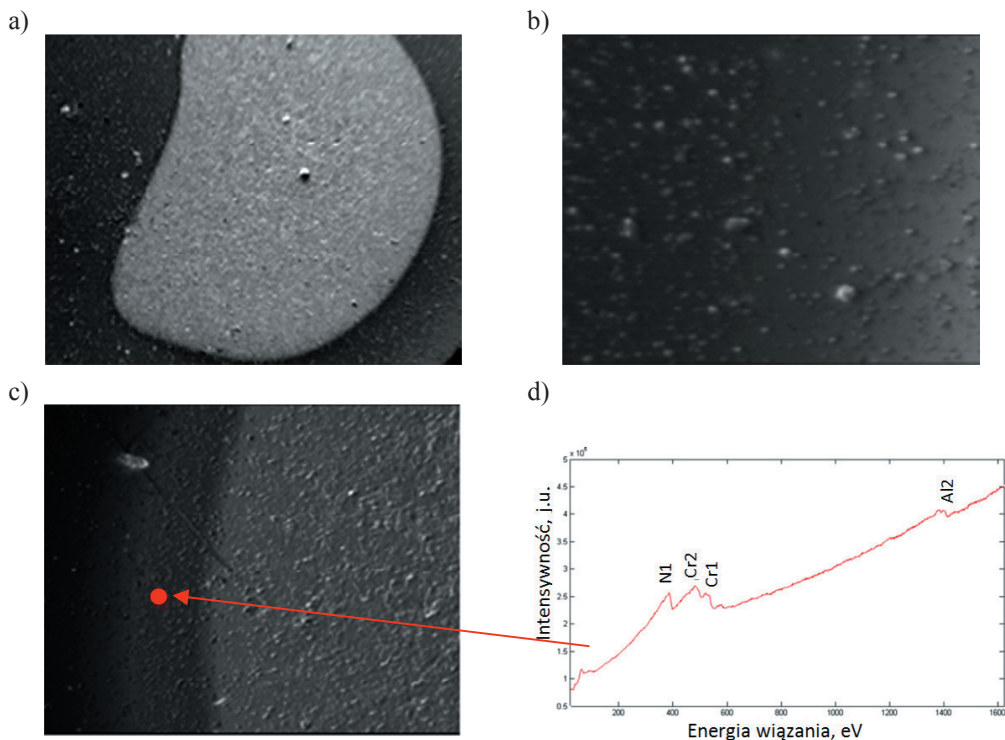


Rysunek 4.65. Widmo XPS uzyskane z powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3

Na widmie XPS uzyskanym z powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3, zlokalizowane przy energii 670,8 eV oraz 683,5 eV linie fotoelektryczne pochodzą od pasma 3d elektronów atomów ksenonu, uzyskane z procesu oczyszczania powierzchni i potrzebne do utworzenia krateru (rysunek 4.65). Występowanie linii tlenu i węgla związane jest ze zjawiskiem kontaminacji.

Badaniami składu chemicznego metodą AES w obszarach powstałych w wyniku trawienia jonami Xe⁺ potwierdzono, że skład chemiczny powłok jest zgodny z założeniami (rysunek 4.66a), a w obszarze podłoża stwierdzono występowanie pierwiastków wchodzących w skład materiałów narzędziowych. Obszary o różnym odcieniu szarości widoczne na rysunku 4.66 odpowiadają podłożu (jasny obszar) oraz warstwie azotku Cr, Al i Si (ciemny obszar). Na rysunku 4.66d przedstawiono widmo elektronów Augera uzyskane z powłoki CrAlSiN, gdzie charakterystyczne maksima odpowiadają przejściom elektronowym dla Cr LMM, Al KLL i N KLL.

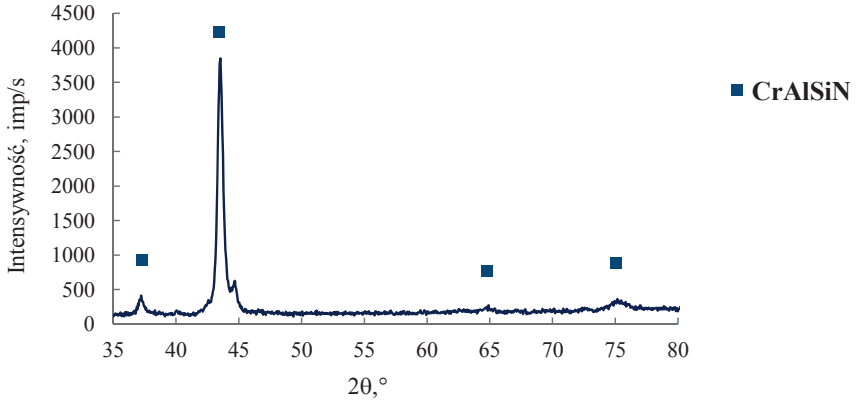
Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej w geometrii Bragg-Brentano powłok naniesionych na materiały narzędziowe przedstawiono na rysunkach 4.67 i 4.68. Otrzymane wyniki analizowano za pomocą programu komputerowego X'Pert Data, a następnie na podstawie kart JCPDS dokonano identyfikacji faz. Metodami rentgenowskiej jakościowej



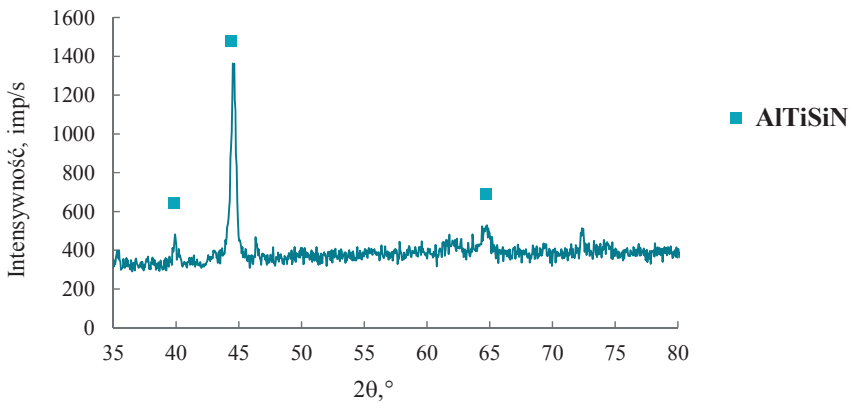
Rysunek 4.66. Widmo AES powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3: a) topografia powierzchni krateru trawionego jonami Xe⁺, b) powierzchni powłoki CrAlSiN, c) strefy przejścia między podłożem i powłoką, d) powłoki CrAlSiN z zaznaczonego miejsca jak na rysunku c

analizy fazowej wykazano, że zgodnie z założeniami na powierzchni badanych węglików spiekanych wytworzono powłoki zawierające fazy typu AlN oraz CrN. Rozróżnienie faz AlN i (Al,Ti,Si)N, CrN i (Cr,Al,Si)N metodami dyfrakcyjnymi nie jest możliwe ze względu na izomorficzność tych faz, gdyż w istocie zarówno (Al,Ti,Si)N, jak i (Cr,Al,Si)N jest roztworem stałym wtórnym odpowiednio na bazie azotku aluminium AlN oraz azotku chromu CrN. Stwierdzone na dyfraktogramach przesunięcia refleksów kierunku wyższych lub niższych kątów odbicia, mogą wskazywać na występowanie tekstury lub naprężeń wewnętrznych (ściskających bądź rozciągających), co udowodniono w badaniach metodą rentgenowskiej analizy fazowej.

Analizę tekstur badanych powłok zrealizowano metodą odbiciową, a obraz tekstur analizowanych materiałów przedstawiono w postaci figur biegunowych eksperymentalnych, oznaczonych jako CPF (rysunek 4.69), kompletnych figur obliczonych z FRO oznaczonych jako RPF (rysunek 4.70) oraz FRO (rysunek 4.71).

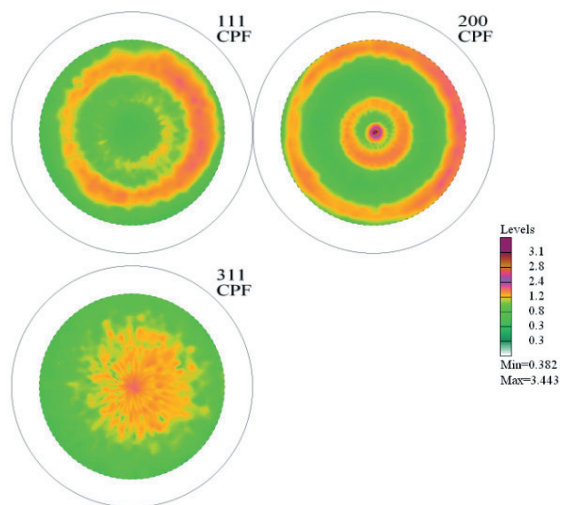


Rysunek 4.67. Dyfraktogram rentgenowski powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy WS3, uzyskany w geometrii Bragg-Brentano

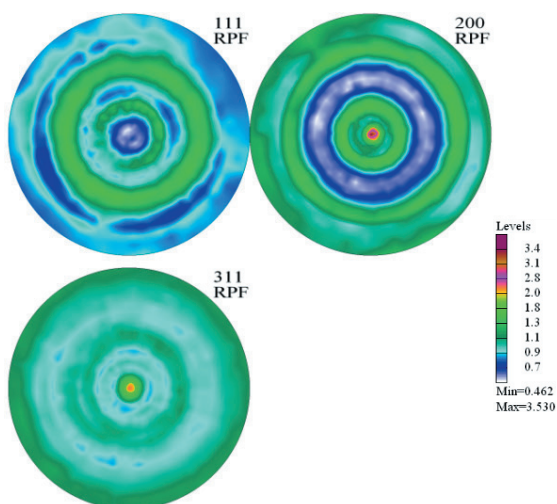


Rysunek 4.68. Dyfraktogram rentgenowski powłoki AlTiSiN naniesionej na materiał narzędziowy WS3, uzyskany w geometrii Bragg-Brentano

Na podstawie wykonanych analiz stwierdzono, że koncentryczny rozkład intensywności figur biegunowych, zmieniających się wzdłuż promienia tych figur, wskazuje na obecność składowej osiowej tekstury powłok wytworzonych metodą katodowego odparowania łukowego. W przypadku zarówno powłoki AlTiSiN obszary wzrostu intensywności na zarejestrowanych figurach odpowiadają teksturze podwójnej $\langle 200 \rangle$ i $\langle 311 \rangle$, udział ilościowy wyróżnionej składowej $\langle 200 \rangle$ wynosi 33%, a składowej $\langle 311 \rangle$ 8,6%. Powłoka CrAlSiN również wykazuje teksturę podwójną $\langle 200 \rangle$ i $\langle 311 \rangle$, udział ilościowy wyróżnionej składowej $\langle 200 \rangle$ wynosi 26%, a składowej $\langle 311 \rangle$ 5,6%. (tablica 4.5).

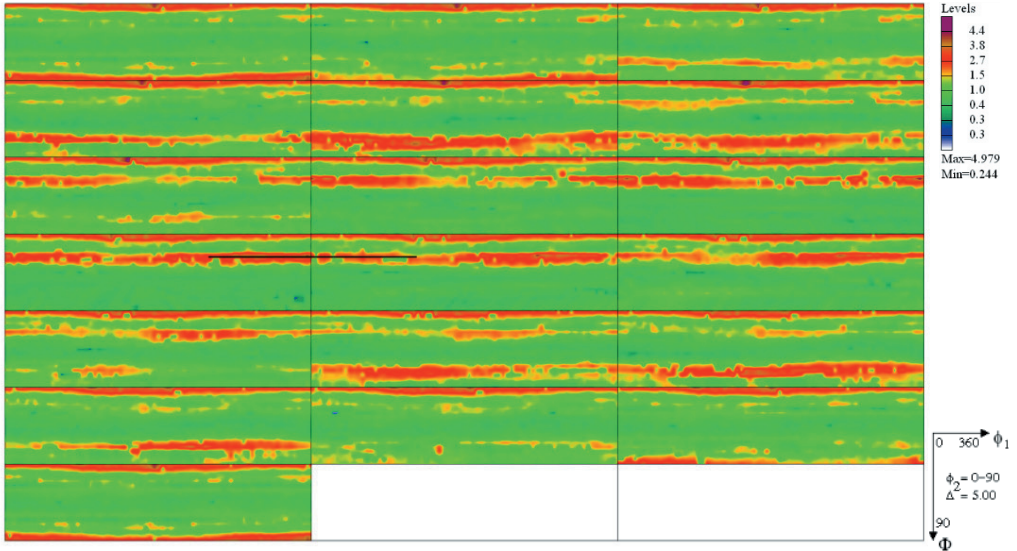


Rysunek 4.69. Eksperymentalne figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki AlTiSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI

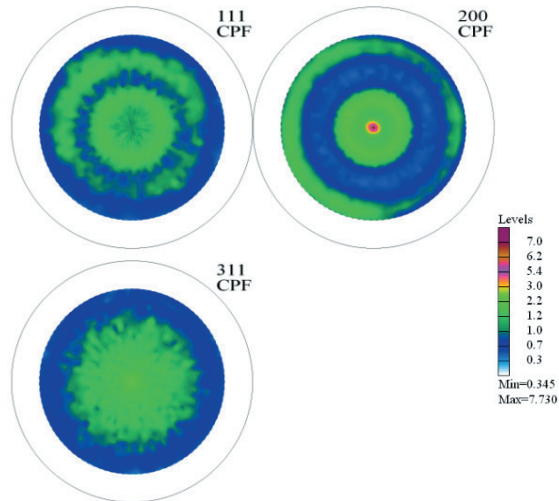


Rysunek 4.70. Figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki AlTiSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI obliczone z FRO

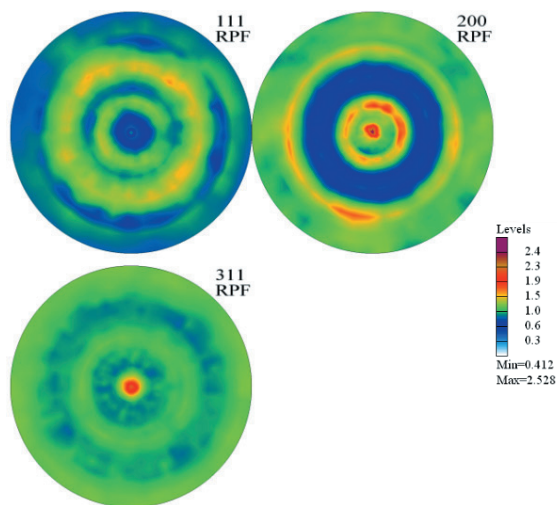
Obliczenia udziałów objętościowych składowych tekstury wykonano, wykorzystując całkowanie tych składowych w przestrzeni FRO. W obliczeniach udziałów objętościowych zidentyfikowanych składowych tekstury uwzględniono rozmycie kątowe ($\Delta\Phi$, $\Delta\phi_1$, $\Delta\phi_2$), które mieściło się w zakresie 10° - 15° , a uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono w tablicy 4.5.



Rysunek 4.71. Funkcja rozkładu orientacji powłoki AlTiSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI (przekrój po ϕ_2 – dla kolejnych wartości ϕ_2 : 0, 10...90°)



Rysunek 4.72. Eksperymentalne figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki CrAlSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI

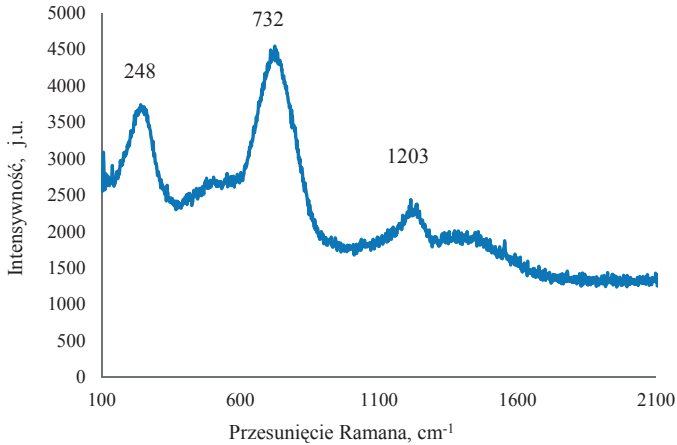


Rysunek 4.73. Figury biegunowe (111), (200) i (311) powłoki CrAlSiN wytworzonej techniką CAE LARC na materiale narzędziowym WSI obliczone z FRO

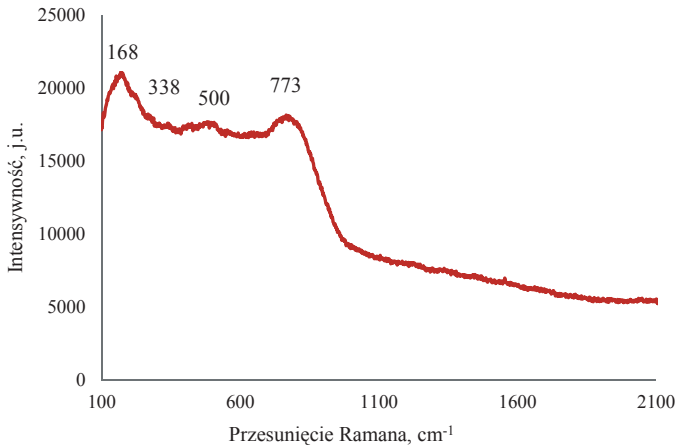
Tablica 4.5. Udziały objętościowe tekstury oraz wyniki pomiarów naprężeń analizowanych powłok CrAlSiN i AlTiSiN

Powłoka	Udział objętościowy składowej <200> w obszarach objętych dyfrakcją, %	Udział objętościowy składowej <311> w obszarach objętych dyfrakcją, %	Naprężenia, MPa
CrAlSiN	26	5,6	-4424±88
AlTiSiN	33	8,6	-3773±78

Na podstawie badań z wykorzystaniem spektrometru ramanowskiego scharakteryzowano strukturę powłok CrAlSiN i AlTiSiN, wytworzonych w zmodyfikowanym procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej CAE LARC (rysunki 4.74 i 4.75). Widma ramanowskie dostarczają informacji związanych z uporządkowaniem lub zaburzeniami w strukturze materiałów, umożliwiając ocenę wiązań, określenie gęstości wad budowy krystalicznej i stopnia zdefektowania struktury w wyniku identyfikacji pozycji pików w widmie, stopnia rozdrobnienia ziarn na podstawie obliczeń wartości szerokości połówkowej pików i zmian intensywności poszczególnych pików [197,246-249]. Zarejestrowane widma ramanowskie badanych powłok o liczbie falowej 248 cm⁻¹, 168 cm⁻¹, 338 cm⁻¹, 500 cm⁻¹, 732 cm⁻¹, 773 cm⁻¹, odpowiadają wartościom rejestrowanym dla powłok azotkowych na bazie aluminium,



Rysunek. 4.74. Widmo Ramana powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał narzędziowy WSI



Rysunek. 4.75. Widmo Ramana powłoki AlTiSiN naniesionej na materiał narzędziowy WSI

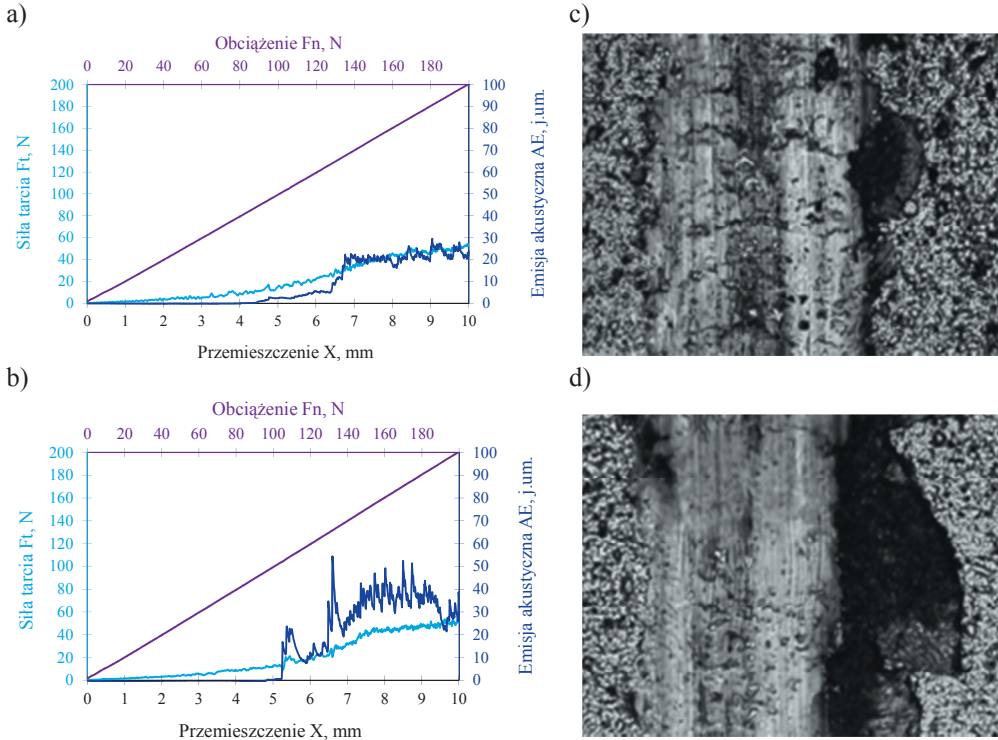
tytanu lub chromu. Piki rejestrowane w obszarze przesunięcia ramanowskiego $150\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ pochodzą z przejść akustycznych (LA, TA), a w zakresie $400\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ optycznym (LO, TO). Rozpraszanie w zakresie akustycznym spowodowane jest wibracjami atomów metali (Ti, Al, Cr), a w zakresie optycznym jest wynikiem wibracji lekkich atomów niemetalu (np. N) [183,250-253]. Obserwowane widma ramanowskie wykazują przesunięcia w stosunku do TiN i CrN w wyniku zastępowania tytanu lub chromu innymi pierwiastkami, np. aluminium, krzemem. Jest to związane jest z różnicami w promieniach atomowych [183,251]. Przesunięcie widm do wyższej liczby falowej może być miarą poziomu naprężeń w powłokach.

W wyniku fizycznego osadzania z fazy gazowej następuje wzrost defektów sieci krystalicznej w powłokach i jednocześnie poszerzenie widm ramanowskich [254]. Zaobserwowana zmiana charakteru analizowanych widm ramanowskich, m.in. ich przesunięcie i poszerzenie, związana jest z występowaniem wysokich naprężeń ściskających, co potwierdzono w badaniach pomiaru naprężeń techniką rentgenowską.

4.6. Własności mechaniczne powłok

Jedną z metod poprawy własności eksploatacyjnych spiekanych materiałów narzędziowych, powszechnie stosowanych w obróbce ubytkowej, jest nanoszenie przeciwwyżyciowych powłok, cechujących się pożądanymi własnościami użytkowymi. W zależności od doboru składu chemicznego i fazowego warstw oraz ich szczególnego ułożenia i warunków procesu nanoszenia, własności mechaniczne i eksploatacyjne powłok można dowolnie projektować. Istotnym czynnikiem, wpływającym na jakość użytkową powłok jest ich wysoka przyczepność do podłoża. Powłoka powinna wykazywać wymaganą twardość, chropowatość oraz własności trybologiczne i antykorozyjne, przy czym wysoka przyczepność warstwy najbliższej podłożu decyduje o jakości całej powłoki.

W celu określenia wartości obciążenia krytycznego L_c , charakteryzującego przyczepność badanych powłok do podłoża, zastosowano metodę zarysowania (rysunek 4.76, tablica 4.6). Obciążenie krytyczne ustalono jako odpowiadające przyrostowi natężenia emisji akustycznej, sygnalizującej zapoczątkowanie wykruszania się powłoki. Przy pomocy mikroskopu świetlnego sprzężonego z urządzeniem Revetest firmy CSEM wykonano badania rys utworzonych w trakcie testu w celu ustalenia charakteru uszkodzeń odpowiedzialnych za inicjowanie wzrostu natężenia emisji akustycznej. Wartość obciążenia krytycznego L_c określono na podstawie obserwacji metalograficznych z wykorzystaniem oprogramowania CSEM Scratch Software. W przypadku powłok zarówno CrAlSiN, jak i AlTiSiN naniesionych na podłożu typu WS3, stwierdzono najwyższą, w porównaniu do podłoży WS1 i WS2, wartość obciążenia krytycznego odpowiednio $L_c=124,6$ N i $L_c=112,3$ N. Podobne zależności uzyskano w przypadku podłoża WS1 i WS2 (tablica 4.6).



Rysunek 4.76. Wykresy zależności emisji akustycznej AE i siły tarcia od wielkości normalnej siły obciążającej powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał WS3 (a), AlTiSiN naniesionej na materiał WS1 (b); ślady wglębniaka przy obciążeniu krytycznym L_{C1} na powierzchni powłoki CrAlSiN (c), AlTiSiN (d)

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że powłoki CrAlSiN naniesione na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe charakteryzują się lepszą przyczepnością do podłoża niż powłoki AlTiSiN. W elektronowym mikroskopie skaningowym analizowano charakter uszkodzeń powstałych wewnątrz rysy oraz na styku rysa–powłoka. W przypadku powłok CrAlSiN stwierdzono w strefie pierwszych uszkodzeń konforemne pęknięcia wywołane rozciąganiem, zmieniające się w niewielkie złuszczenia rozlokowane na dnie rysy oraz na jej brzegach, a strefa środkowa rysy cechuje się złuszczeniami i niedużymi łukowymi wykruszeniami. W wyniku wzrostu obciążenia na dnie rysy występuje wzmożone pęknięcie konforemne, rozwarstwienie i częściowa fragmentacja powłoki, a pojedyncze uszkodzenia brzegowe łączą się, tworząc co najwyżej pasma lokalnej delaminacji powłoki. W strefie końcowej rysy, przy maksymalnym obciążeniu penetratora, nie stwierdzono całkowitej delaminacji powłoki CrAlSiN naniesionej na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe.

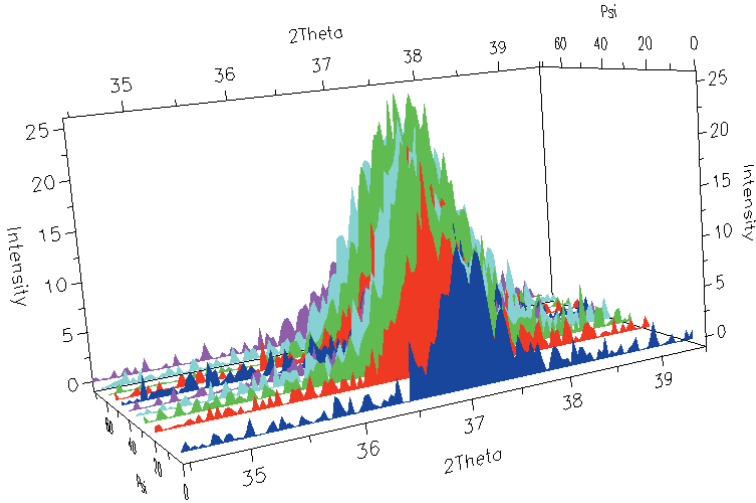
Tablica 4.6. Zestawienie wartości obciążenia krytycznego L_{c1} powłok naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe

Podłoże	Obciążenie krytyczne L_{c1} , N		
	WS1	WS2	WS3
CrAlSiN	116,2	100,4	124,6
AlTiSiN	104,3	97,2	112,3

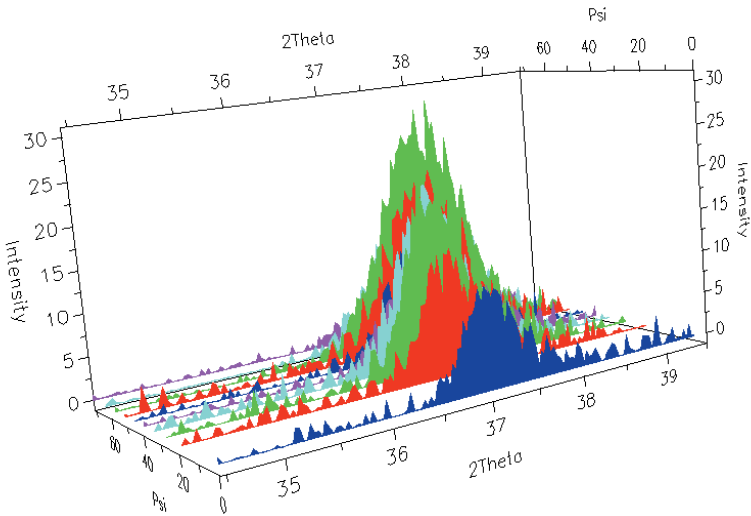
Uszkodzenia powłoki AlTiSiN naniesionej na materiały narzędziowe charakteryzują się obustronnym jej wykruszaniem na brzegach rysy, pęknięciami konforemnymi i okresowym jej złuszczeniem, a uszkodzenia wewnątrz rysy prowadzą w końcowym jej odcinku do lokalnej delaminacji powłoki. Pomimo zwiększania obciążenia penetratora, prowadzącego do intensyfikacji uszkodzeń i łączenia kraterów na brzegach rysy, nie stwierdzono całkowitej jej delaminacji. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że naniesione powłoki CrAlSiN i AlTiSiN charakteryzują się dobrą przyczepnością do materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych, co jest warunkiem koniecznym do zapewnienia trwałości narzędzi skrawających.

Dobra przyczepność badanych powłok do materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych uzależniona jest między innymi od zastosowanej szczególnej kombinacji warstw tworzących powłoki (opis w rozdziale 4.4). Niewątpliwie występowanie naprężeń ściskających w powłokach nanoszonych metodami fizycznego odparowania z fazy gazowej wpływa pozytywnie na dobrą ich przyczepność do podłoża. Naprężenia wewnętrzne powłok zmierzono metodą $\sin^2\psi$ z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego. Mając na uwadze, że na analizowanych dyfraktogramach rentgenowskich zidentyfikowano refleksy (111), (220) i (311) powłoki CrAlSiN i AlTiSiN oraz że analizowane materiały wykazują teksturę podwójną $\langle 200 \rangle$ i $\langle 311 \rangle$, pomiar naprężeń wykonano na podstawie analizy przesunięcia refleksu (111) (rysunki 4.77 i 4.78). W odniesieniu do wyników badań naprężeń stwierdzono, że zarówno powłoka CrAlSiN, jak i AlTiSiN wykazują silną zależność między wartościami naprężeń własnych a przyczepnością do podłoża.

Lepszą przyczepność powłok CrAlSiN w odniesieniu do przyczepności powłok AlTiSiN można wiązać między innymi z wyższymi wartościami naprężeń ściskających. Naprężenia własne mogą oddziaływać pozytywnie na przyczepność powłok – w przypadku naprężeń ściskających, bądź negatywnie – w przypadku naprężeń rozciągających.

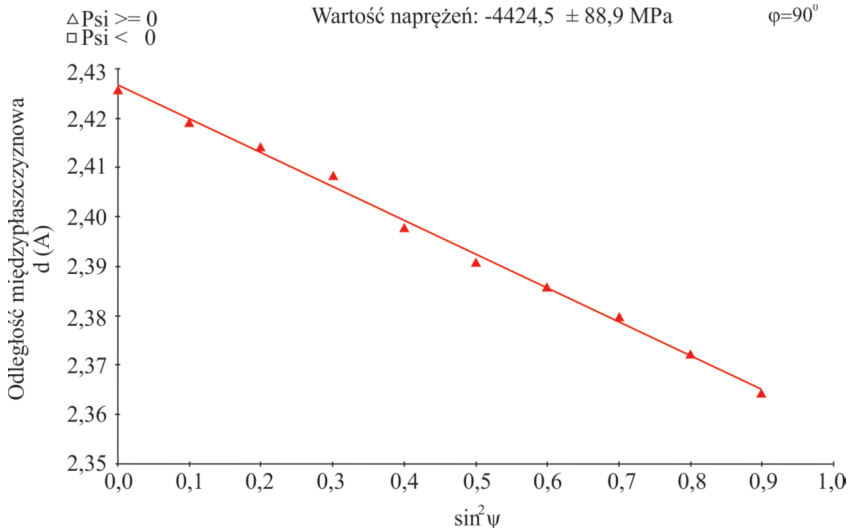


Rysunek 4.77. Zmiany położenia refleksu (111) powłoki AlTiSiN naniesionej na podłoże WSi w zależności od kąta padania wiązki pierwotnej

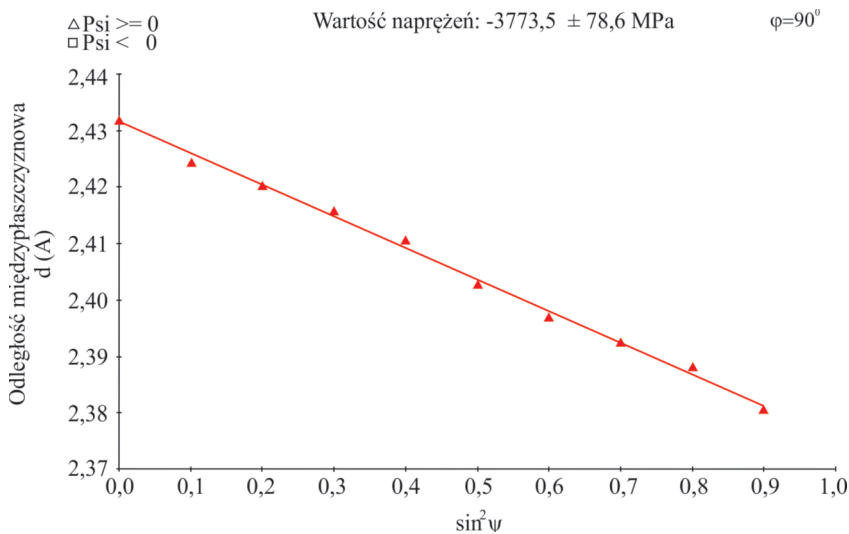


Rysunek 4.78. Zmiany położenia refleksu (111) powłoki CrAlSiN naniesionej na podłoże WSi w zależności od kąta padania wiązki pierwotnej

Przedstawione na rysunkach 4.79 i 4.80 "ujemne" nachylenie prostych wskazuje na istnienie w analizowanych powłokach korzystnych naprężeń ściskających. Wartości naprężeń w powłokach CrAlSiN i AlTiSiN wynoszą odpowiednio -4424 ± 89 i -3773 ± 79 MPa.



Rysunek 4.79. Zmiany wartości odległości międzyplaszczynowej d refleksu (111) powłoki CrAlSiN uzyskanej na podłożu WS1 w funkcji $\sin^2\psi$



Rysunek 4.80. Zmiany wartości odległości międzyplaszczynowej d refleksu (111) powłoki AlTiSiN uzyskanej na podłożu WS1 w funkcji $\sin^2\psi$

W wyniku badań mikrotwardości zarówno podłoża, jak i naniesionych powłok, stwierdzono, że twardość materiałów podłoża w strefie powierzchniowej zawiera się w przedziale od 1497 do 1711 HV0,1. Po nanoszeniu powłok CrAlSiN, AlTiSiN na badanych materiałach narzędziowych ceramiczno-metalowych WS1, WS2, WS3 stwierdzono znaczny wzrost

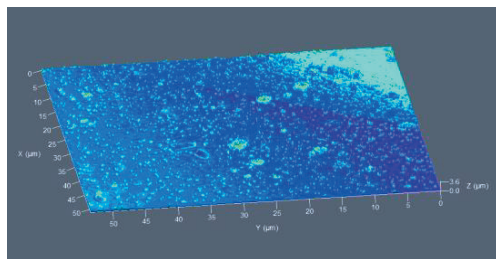
Tablica 4.7. Zestawienie wartości pomiarów mikrotwardości materiałów narzędziowych ceramiczno-narzędziowych z naniesionymi powłokami

Podłoże	Twardość, HV0,1		
	WS1	WS2	WS3
Bez powłoki	1621±123	1497±108	1711±158
CrAlSiN	3388±321	3250±319	3472±389
AlTiSiN	2856±285	2252±256	2908±295

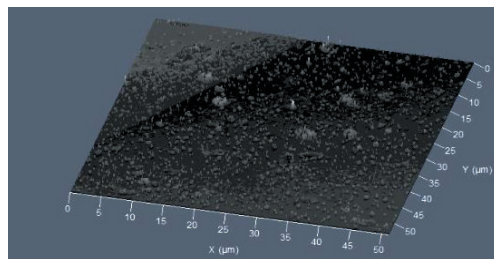
mikrotwardości w strefie przypowierzchniowej w porównaniu do podłoża bez powłoki (tablica 4.7). Ponadto nie stwierdzono zależności między twardością podłoża a twardością naniesionej powłoki. Naniesienie nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok przeciwzużyciowych typu CrAlSiN, AlTiSiN na materiały narzędziowe powoduje znaczny wzrost mikrotwardości w strefie przypowierzchniowej i w połączeniu z wysoką adhezją powłoki do podłoża przyczynia się do zmniejszenia intensywności zużycia wykonanych z tych materiałów narzędzi skrawających, co potwierdzono w badaniach eksploatacyjnych.

W celu określenia chropowatości powłok wykonano badania z wykorzystaniem konfokalnego laserowego mikroskopu skaningowego LMS 5 firmy ZEISS Exciter. Badaniu średniego odchylenia profilu chropowatości R_a poddano zarówno powierzchnię podłoża, jak i badanych powłok CrAlSiN i AlTiSiN. Wyniki pomiarów chropowatości badanych powierzchni przedstawiono w tablicy 4.8 oraz na rysunku 4.81. Stwierdzono, że najniższą wartością parametru $R_a=0,079 \mu\text{m}$ charakteryzuje się powierzchnia materiału WS3 bez naniesionej powłoki. Chropowatość materiałów typu WS1 i WS2 bez nałożonych powłok wynosi odpowiednio $R_a=0,082 \mu\text{m}$ i $R_a=0,103 \mu\text{m}$. Wyniki potwierdzają, że nanoszenie powłok na podłoża z materiałów narzędziowych powoduje wzrost chropowatości warstwy wierzchniej i zawiera się w zakresie $R_a=0,091-0,186 \mu\text{m}$. Wzrost chropowatości powierzchni materiałów narzędziowych w wyniku nanoszenia powłok typu CrAlSiN i AlTiSiN należy wiązać zapewne z charakterem techniki CAE LARC– katodowym odparowaniem łukowym. Niewątpliwie wpływ na zwiększenie chropowatości powierzchni wywiera topografia powłok charakteryzująca się mikrocząstkami o kształcie wydłużonym oraz kulistym, co potwierdzono badaniami morfologii powierzchni w skaningowym mikroskopie elektronowym i laserowym oraz w mikroskopie sił atomowych.

a)



b)



Rysunek 4.81. Topografia powierzchni powłoki: a) CrAlSiN naniesionej na materiał WS3, b) AlTiSiN naniesionej na materiał WS1

Tablica 4.8. Zestawienie wartości parametru chropowatości R_a powierzchni powłok naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe

Podłoże	Chropowatość R_a , μm		
	WS1	WS2	WS3
Bez powłoki	0,082	0,103	0,079
CrAlSiN	0,112	0,175	0,091
AlTiSiN	0,131	0,186	0,120

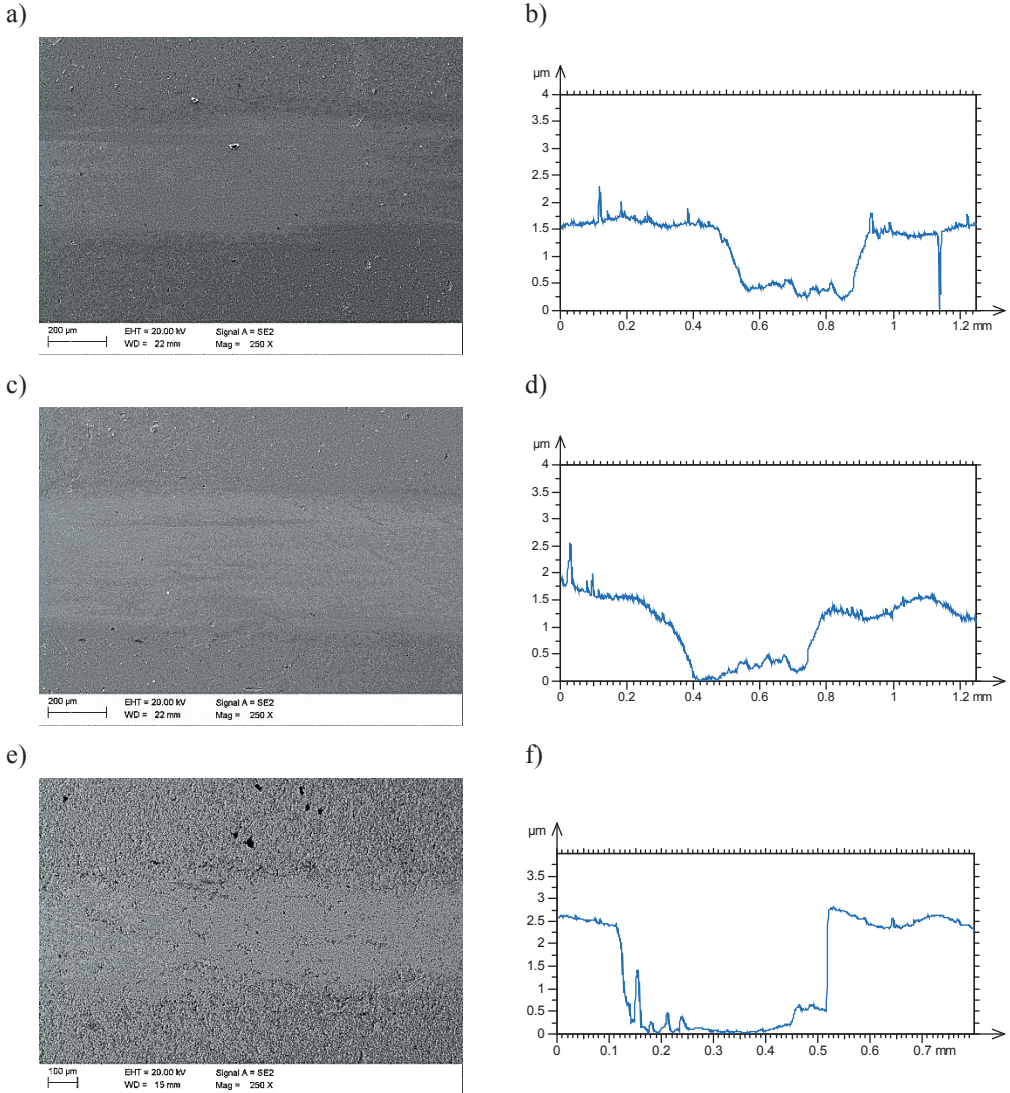
4.7. Własności eksploatacyjne narzędzi z powłokami

W celu określenia własności trybologicznych badanych powłok, naniesionych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe, wykonano test odporności na zużycie ścierny w warunkach tarcia suchego, ślizgowego metodą „ball-on-plate” w temperaturze pokojowej.

Wyniki badań trybologicznych potwierdzają zasadność wytwarzania na materiałach narzędziowych przeciwnożyciowych powłok metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej, ponieważ nanokrystaliczne, nanokompozytowe powłoki charakteryzują się większą odpornością na zużycie od materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych (tablica 4.9).

Na podstawie analizy profili śladów wytarcia powstałych po teście trybologicznym (po dystansie 500 m) stwierdzono, że maksymalne głębokości wytarcia są mniejsze od grubości zarówno powłoki CrAlSiN, jak i AlTiSiN, co świadczy o braku ich całkowitego wytarcia. Analizując pole powierzchni przekroju śladu wytarcia powłok i podłoża, można stwierdzić, że

powłoka CrAlSiN cechuje się najmniejszym wskaźnikiem zużycia. Powłoka AlTiSiN charakteryzuje się większym polem powierzchni przekroju śladu wytarcia i wyższym wskaźnikiem zużycia w porównaniu do powłoki CrAlSiN. Największy wskaźnik zużycia wykazuje podłoże wykonane z materiału narzędziowego WS3 (rysunek 4.82).



Rysunek 4.82. Ślad wytarcia powierzchni powłoki CrAlSiN (a) , AlTiSiN (c) oraz podłoża WS3 (e); profile śladu wytarcia powłoki CrAlSiN naniesionej na materiał WS3 (b), powłoki AlTiSiN naniesionej na materiał WS3 (d), podłoża WS3 (f)

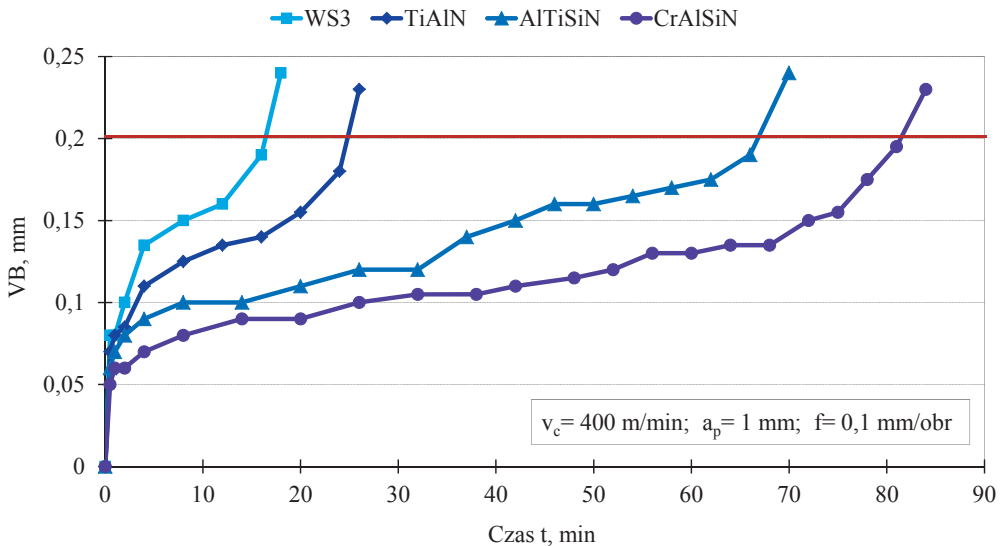
Tablica 4.9. Zestawienie wyników badań trybologicznych materiału narzędziowego ceramiczno-metalowego WS3 z naniesionymi powłokami

Podłoże	Współczynnik tarcia, μ	Wskaźnik zużycia K , mm^3/Nm
Bez powłoki	0,69	$2,09 \times 10^{-6}$
CrAlSiN	0,50	$8,13 \times 10^{-6}$
AlTiSiN	0,60	$5,11 \times 10^{-6}$

W celu sprawdzenia korelacji między własnościami wytrzymałościowymi badanych materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych z naniesionymi powłokami typu CrAlSiN, AlTiSiN i własnościami użytkowymi, wykonano próby jednopunktowego toczenia stali C45 w stanie po ulepszeniu cieplnym oraz żeliwa szarego. Do badań porównawczych wytypowano węgiel spiekany z naniesioną powłoką TiAlN. W badaniach eksploatacyjnych określono trwałość płytek w oparciu o pomiary szerokości pasma zużycia na powierzchni przyłożenia po skrawaniu w określonym przedziale czasu (tablica. 4.10). Nanoszenie przeciwzużyciowych powłok typu CrAlSiN, AlTiSiN zarówno na podłożu WS1, WS2, jak i WS3 powoduje zwiększenie ich odporności na zużycie ściernie, co bezpośrednio wpływa między innymi na wydłużenie okresu trwałości ostrza skrawającego. Nanoszenie powłok na badane materiały i związany z tym wyraźny wzrost mikrotwardości warstwy wierzchniej wpływa zatem hamująco na zmniejszenie szybkości zużycia powierzchni przyłożenia badanych materiałów narzędziowych. Najdłuższym okresem trwałości ostrza wśród badanych materiałów niepokrywanych charakteryzuje się materiał narzędziowy ceramiczno-metalowy WS3. Trwałość ostrza materiału WS3 wynosi 17 min. Udowodniono, że zastosowanie przeciwzużyciowych powłok nanostrukturalnych na powierzchniach materiałów narzędziowych ceramiczno-metalowych powoduje kilkukrotny wzrost trwałości ostrza w porównaniu do narzędzi z powłokami typu TiAlN (tablica 4.10). Najwyższy wzrost trwałości ostrza, wynikający z zastosowania odpornej na zużycie ściernie powłoki, stwierdzono w przypadku nanokrystalicznej, nanokompozytowej powłoki CrAlSiN naniesionej na podłożu WS3 (rysunek 4.83).

Tablica 4.10. Zestawienie okresu trwałości ostrza badanych materiałów narzędziowych z naniesionymi powłokami

Podłoże	Okres trwałości ostrza t , min		
	WS1	WS2	WS3
Bez powłoki	14	11	16
CrAlSiN	78	59	82
AlTiSiN	62	50	68
węglik spiekany z powłoką TiAlN	24		



Rysunek 4.83. Wykres zależności szerokości pasma zużycia na powierzchni przyłożenia VB od czasu skrawania t badanych materiałów

Badania eksploatacyjne potwierdzają zatem zalety nanokrystalicznych, nanokompozytowych powłok nanoszonych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe, otrzymanych hybrydową technologią łączącą formowanie wtryskowe proszku i spiekanie z technikami PVD, jako materiału istotnie zmniejszającego zużycie ściernie, cieplne i adhezyjne, co bezpośrednio wpływa między innymi na wydłużenie okresu trwałości ostrza skrawającego w stosunku do trwałości narzędzi nie pokrywanych i pokrywanych powłoką TiAlN.

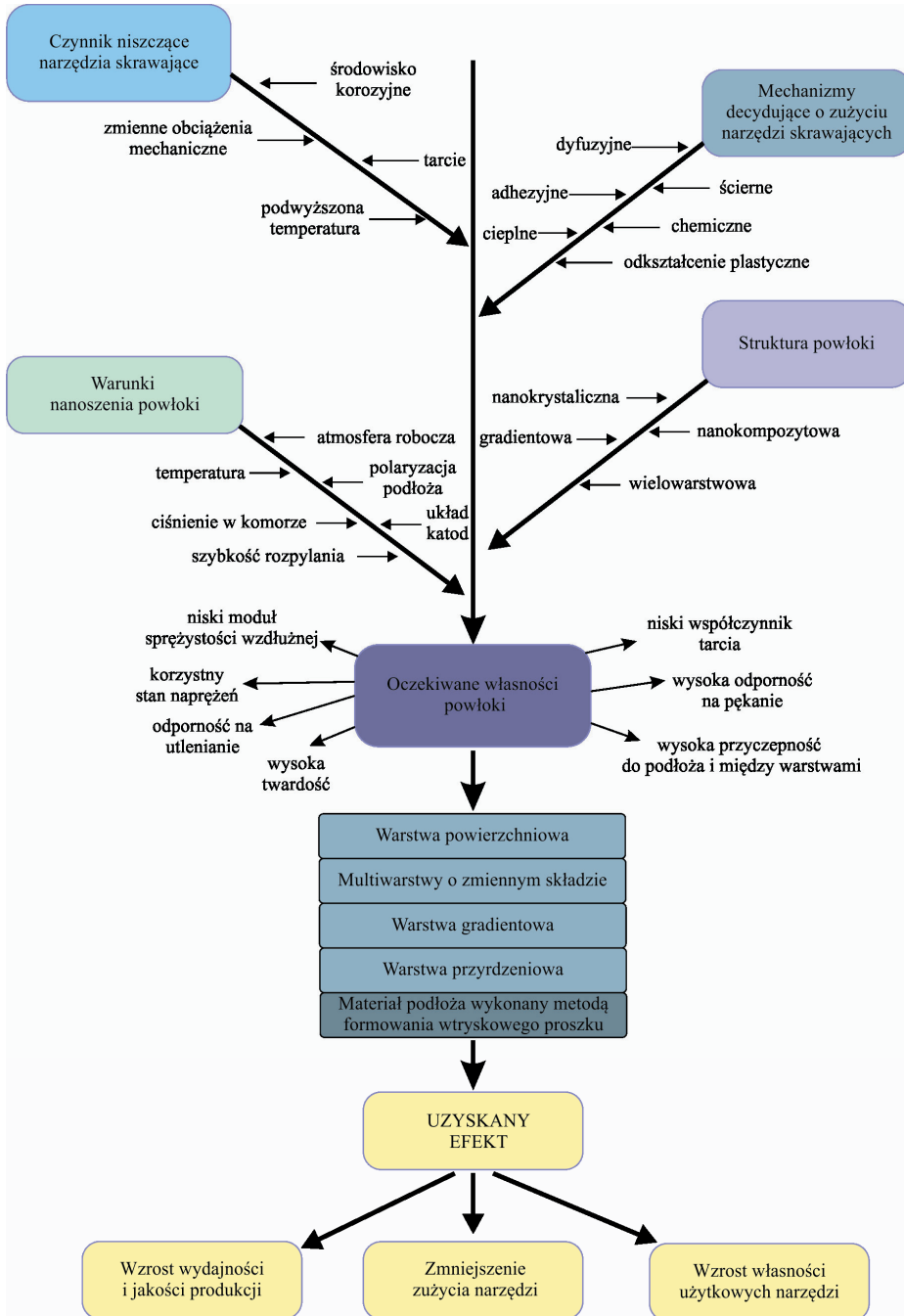
4.8. Projektowanie przeciwzużyciowych powłok

Na podstawie otrzymanych wyników badań i wykonanych analiz można stwierdzić, że możliwości konstytuowania nanostrukturalnych powłok, wynikające ze wzajemnego oddziaływania między ich wytwarzaniem, strukturą, własnościami i wydajnością wytworzonego układu podłoże-powłoka pozwalają, przy odpowiednim ich doborze i ukształtowaniu, na tworzenie powłoki o szczególnym układzie funkcjonalnych warstw o wymaganych własnościach użytkowych.

Skuteczność w zwiększaniu trwałości eksploatacyjnej narzędzi skrawających, jaką uzyskuje się przez zastosowanie powłok, istotnie zależy od doboru odpowiednich nanokrystalicznych, nanokompozytowych i gradientowych warstw zewnętrznych narzędzia, ze względu na synergiczne oddziaływanie z podłożem materiału narzędziowego ceramiczno-metalowego wytwarzanego metodą formowania wtryskowego proszku i między poszczególnymi warstwami powłoki, co sprzyjać będzie spełnieniu potrzeby ochrony powierzchni narzędzia pracującego z dużymi prędkościami skrawania w trudnych warunkach eksploatacji, jak też znacznej poprawie jakości obrabianych powierzchni.

W metodyce projektowania przeciwzużyciowych powłok nanoszonych na materiały narzędziowe ceramiczno-metalowe istotna jest analiza czynników powodujących niszczenie narzędzi, analiza mechanizmów ich zużycia oraz prognozowanie własności powłok uwarunkowanych pożądaną strukturą, w celu określenia optymalnych własności poszczególnych funkcjonalnych warstw powłoki ze względu na podwyższenie trwałości i niezawodności narzędzi skrawających. Identyfikacja i określenie wpływu możliwie dużej liczby czynników determinujących trwałość narzędzi, pozwala na zdefiniowanie kryteriów doboru przeciwzużyciowych powłok, określając stawiane im wymagania, co w konsekwencji zapewnia narzędziom pożądaną własności użytkowe.

W świetle przedstawionych wyników badań własnych istotnym wydaje się przyjęcie odpowiedniego algorytmu postępowania w procesie projektowania przeciwzużyciowych powłok, pozwalającego na wyodrębnienie z licznej grupy dostępnych powłok wytwarzanych w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej, takiego szczególnego układu warstw, który najlepiej odpowiada stawianym wymaganiom narzędzi skrawających (rysunek 4.84).



Rysunek 4.84. Schemat postępowania w procesie projektowania przeciwzużyciowych nanostrukturalnych powłok na narzędzia skrawające